

الكيمياء التحليلية

تأليف

دونالد . ج . بيترزبك
وكلايد و . فرانك

ترجمة

الدكتور عبدالمطلب جابر و الدكتور سليمان سعسع

أشرف على الترجمة

الدكتور مروان كمال

منشورات مجمع اللغة العربية الأردني

١٤١٤ هـ - ١٩٨٤ م

Analytical Chemistry

SECOND EDITION

DONALD J. PIETRZYK

CLYDE W. FRANK

University of Iowa

ACADEMIC PRESS

New York San Francisco London

A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers

منشورات
مجمع اللغة العربية الأردني
(ضمن مشروع تعريب التعليم العلمي الجامعي)

الطبعة الأولى

عمان - الأردن

١٩٨٤ - ١٤٠٤

حقوق الطبع والترجمة محفوظة لمجمع اللغة العربية الأردني
ويمنع تصوير الكتاب أو إعادة طبعه دون إذن من المجمع

محتويات الكتاب

الموضوع

١	مقدمة
١	الفصل الأول
١	مقدمة في الكيمياء التحليلية
١	إلى الطالب
١	الكيمياء التحليلية .
٢	الكيمياء التحليلية في المجالات المترابطة .
٩	الكيميائي التحليلي والمحلل .
١١	الفصل الثاني
١١	تطوير طريقة تحليلية
١١	المشكلة التحليلية
١١	اختيار طريقة تحليلية
١٢	أنواع الطرق التحليلية
١٤	طرق التحليل
١٨	المراجع في الكيمياء التحليلية
٢١	الفصل الثالث
٢١	حساب كميات المواد
٢١	مقدمة
٢٣	الوحدات
٢٣	التركيز
٥١	المقاييس
٥٧	اسئلة
٥٨	مسائل

٦١	الفصل الرابع
٦١	التعامل الاحصائي مع النتائج التحليلية
٦١	مقدمة
٦١	تعريف
٦٦	هدف النتائج
٧٢	امتداد الأخطاء
٧٦	امثلة
٧٦	مسائل
٧٩	الفصل الخامس
٧٩	المميزات التمهيدية في التحليل الكمي
٧٩	مقدمة
٧٩	اخذ العينات
٨٢	التجفيف
٨٥	الوزن
٨٥	الإذابة
٩٠	امثلة
٩١	الفصل السادس
٩١	مقدمة للتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية
٩١	المجان
٩١	اكتمال التفاعل
٩٢	مفهوم الإتزان
٩٣	معدلات سرعة التفاعل
٩٤	ثابت الاتزان
٩٦	تطبيق مفهوم الاتزان
١٠٠	حالة الاتزان : تعريف اساسي .
١٠٢	ملخص
١٠٢	امثلة .

الفصل السابع

١٠٤	طرق الترسيب
١٠٤	مقدمة
١٠٦	القياس بالوزن
١١٠	تكوين الراسب
١١١	خواص الرواسب
١١٢	الترسيب المصاحب
١١٥	النوع المتفاعلات المرشبة
١٢٠	الذائبة
١٢٢	حاصل الإذابة
١٢٩	أمثلة نموذجية لتحليل الوزن
١٣٤	الترسيب المتجانس
١٣٦	الحسابات
١٤٠	أسئلة
١٤٢	مبائل

الفصل الثامن

التعادل في الكيمياء التحليلية

١٤٦	مقدمة
١٤٦	نظريات الأحماض والقواعد
١٤٩	قوة الأحماض والقواعد
١٥٠	تأثير النسبة
١٥١	الرقم الهيدروجيني
١٥٢	مقياس الرقم الهيدروجيني
١٥٢	الرقم الهيدروجيني في محاليل الأحماض والقواعد
١٦٣	المحاليل المنظمة
١٧١	التعادل كطريقة حجمية
١٨٢	الأحماض والقواعد المتعددة المجموعات الوظيفية
١٨٩	معايرة الأملاح
١٩٦	معايرة التفاضلية
١٩٨	المقاييس الأولية
١٩٩	التعرف على نقطة نهاية التفاعل

٢٠٥	ملخص لتجربات معايرت الأحماض القواعد
٢٠٥	تطبيقات
٢٠٩	الحسابات
٢١٤	امثلة
٢١٥	مسائل
٢١٩	الفصل التاسع
٢١٩	معايرت الأحماض والقواعد في وسط لامائي
٢١٩	مجال المعايرت
٢٢٠	المذيبات
٢٢٢	الاتزان في المذيب اللامائي
٢٢٣	اختيار المذيب المناسب
٢٢٧	المعايرت
٢٢٩	الكشف عن نقطة النهاية
٢٣٠	تطبيقات
٢٣١	طرق معايرت الحمض - القاعدة غير المباشر
٢٣٤	الحسابات
٢٣٧	الامثلة
٢٣٨	المسائل
٢٤١	الفصل العاشر
٢٤١	الاتزان في تفاعلات التأكسد والاختزال
٢٤١	تعريفات
٢٤٣	الخلايا الكهروكيميائية
٢٤٨	الحسابات الخلووية
٢٥٢	معادلة نرنست
٢٥٧	ثابت الاتزان
٢٥٩	قياس الجهد
٢٦٢	أقطاب المقارنة وأقطاب الكشف
٢٦٦	الانظمة البيولوجية
٢٦٩	الامثلة
٢٧٠	المسائل

٢٧٣	الفصل الحادي عشر
٢٧٣	معايير التأكسد والاختزال
٢٧٣	مقدمة
٢٧٣	منحنى المعايرة
٢٨٦	معايير المقاضدة
٢٨٨	الكشف عن نقطة النهاية
٢٩٥	الأسئلة
٢٩٦	المسائل
٢٩٩	الفصل الثاني عشر
٢٩٩	العوامل المؤكدة والعوامل المختزلة كمعايير في الكيمياء التحليلية .
٢٩٩	مقدمة
٢٩٩	المعايير المؤكدة
٣٠٩	المعايير المختزلة
٣١٣	تعديل حالة التأكسد
٣١٨	احسابات
٣٢٦	الأسئلة
٣٢٧	المسائل
٣٢٩	الفصل الثالث عشر
٣٢٩	الأقطاب الانتقائية للأيونات
٣٢٩	مقدمة
٣٣٠	أقطاب قياس أيون الهيدروجين
٣٣٥	الأقطاب اللا نصف خلوية الانتقائية للأيونات
٣٣٦	قطب غشاء الزجاج
٣٤١	أقطاب أغشية المواد الصلبة وأغشية المواد الراسبة
٣٤٧	قطب أغشية السائل في السائل
٣٤٩	الأقطاب الحساسة للغازات والانزيمات
٣٥١	تعبير الأقطاب الانتقائية
٣٥٣	تطبيقات
٣٥٥	القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني
٣٥٧	الأسئلة
٣٥٨	المسائل

٣٦١	الفصل الرابع عشر
٣٦١	معايير الترسيب
٣٦١	مقدمة
٣٦١	متطلبات المعايرة
٣٦٢	منحنى المعايرة
٣٧٣	الحسابات
٣٧٥	الأسئلة
٣٧٦	المائل
٣٧٩	الفصل الخامس عشر
٣٧٩	المعقدات في الكيمياء التحليلية : معايرات تكون المعقدات .
٣٧٩	مقدمة
٣٨٢	تصنيف التصللات
٣٨٥	الاستقرار
٣٨٦	حركية تفاعلات تكون المعقدات
٣٨٧	مزايا المركبات التناسقية وأوجه استخدامها العملية
٣٩٤	معايرات تكون المعقدات
٣٩٤	المعايرات
٤٠٣	طرق الكشف عن نقطة النهاية
٤١٢	تطبيقات
٤١٣	الأسئلة
٤١٤	المائل
٤١٧	الفصل السادس عشر
٤١٧	مقدمة لأنظمة الاتزان متعدد المراحل
٤١٧	مقدمة
٤١٧	تأثير متغيرات التجربة العملية على معايرات EDTA
٤٢٩	حسابات منحنى المعايرة
٤٣٢	أمثلة أخرى على حسابات منحنى المعايرة
٤٣٤	الأسئلة
٤٣٥	المسائل

الفصل السابع عشر

٤٣٧

المبادئ الأساسية للطرق الطيفية الضوئية
(المطيافية)

٤٣٧

مقدمة

٤٣٧

قانون بير : قانون القياس الضوئي

٤٤٣

الألات والأجهزة المستخدمة للقياس

٤٤٨

الأسئلة

٤٥٦

المسائل

٤٥٦

الفصل الثامن عشر

٤٥٩

التحليل النومي : المناطق فوق البنفسجية والمرئية ونحت
الحمراء

٤٥٩

مقدمة

٤٥٩

الأطياف الإلكترونية : المركبات العضوية

٤٥٩

أطياف المواد غير العضوية

٤٦٤

الأطياف الاهتزازية : التعرف على المركبات نوعياً

٤٦٦

الأسئلة

٤٧٢

المسائل

٤٧٣

الفصل التاسع عشر

٤٧٥

التحليل الكمي بطرق الامتصاص الطيفية

٤٧٥

مقدمة

٤٧٥

التحليل الكمي : المنطقة فوق البنفسجية - المرئية

٤٧٦

تحليل المركبات العضوية

٤٨١

تحليل المركبات غير العضوية

٤٨٤

تحليل مزيج متعدد المكونات

٤٨٩

الأوتوماتية في التحليل بطرق القياس الطيفية الضوئية .

٤٩٢

التحليل الكمي بالأشعة تحت الحمراء

٤٩٤

المعايير الضوئية

٤٩٥

الأسئلة

٤٩٧

المسائل

٤٩٨

٥٠٣	الفصل العشرون
٥٠٣	الطرق الطيفية الذرية (مطابقة الذرات)
٥٠٣	مقدمة
٥٠٤	الانبعاث الذري
٥١٢	الامتصاص الذري
٥١٧	التفلور الذري
٥١٨	الأمثلة
٥١٨	المسائل
٥٢١	الفصل الحادي والعشرون
٥٢١	الومض
٥٢١	الفلورة
٥٢٦	الفسفرة
٥٢٧	الوميض الكيميائي
٥٢٨	تبعثر الضوء
٥٢٩	الأمثلة
٥٣٠	المسائل
٥٣١	الفصل الثاني والعشرون
٥٣١	عمليات الفصل : مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي
٥٣١	المنجارات
٥٣١	تقسيم طرق الفصل
٥٣٣	الكروماتوغرافيا
٥٣٩	مفاهيم عامة
٥٤٧	بعض المفاهيم الأساسية
٥٥٢	ملخص
٥٥٢	أمثلة
٥٥٥	الفصل الثالث والعشرون
٥٥٥	طرق العمود
٥٥٥	مقدمة
٥٥٥	الأعمدة

٥٥٧	الامتزاز أو التجزئة
٥٥٨	الامتزاز
٥٥٨	التجزئة
٥٦٣	الأنوار المرتبطة
٥٦٥	الكشف عن الفيض الخارج من العمود
٥٦٧	جهاز كروماتوغرافيا أنسائل
٥٦٨	كروماتوغرافيا أنسائل ذات الأداء العالي
٥٧٠	أسئلة
٥٧١	الفصل الرابع والعشرون
٥٧١	كروماتوغرافيا الغاز
٥٧١	مقدمة
٥٧١	الكروماتوغرام وتفسيره
٥٧٢	الأجهزة
٥٨٠	العوامل التي تؤثر في انفصل
٥٨١	التحليل النوعي
٥٨٢	التحليل الكمي
٥٨٣	تطبيقات
٥٨٩	أسئلة
٥٨٩	مسائل
٥٩٣	الفصل الخامس والعشرون
٥٩٣	طرق الصنائف
٥٩٣	مقدمة
٥٩٣	كروماتوغرافيا الورق
٥٩٦	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
٥٩٧	الأساليب التحريية
٦٠٤	تطبيقات
٦٠٥	أسئلة
٦٠٧	الفصل السادس والعشرون
٦٠٧	التبادل الأيوني
٦٠٧	مقدمة

٦٠٨	خواص التبادل الأيوني
٦١١	أساس عمليات الفصل
٦٢٣	أسئلة
٦٢٥	الفصل السابع والعشرون
٦٢٥	الاستخلاص بالمذيبات
٦٢٥	مقدمة
٦٢٥	قانون التوزيع
٦٢٨	أنواع نظم الاستخلاص غير العضوية
٦٣١	أساليب الاستخلاص ومتغيراتها
٦٣٢	ملخص
٦٣٣	أسئلة
٦٣٥	الفصل الثامن والعشرون
٦٣٥	مقدمة في الكيمياء الكهربائية
٦٣٥	مقدمة
٦٣٥	خلية التحليل الكهربائي
٦٤٢	قانون فاراداي
٦٤٥	الطرق الكولومترية
٦٥٢	الأسئلة
٦٥٢	المسائل
٦٥٣	الفصل التاسع والعشرون
٦٥٣	البولاروغرافيا (منحنيات استقطابية قطب الزئبق القطري)
٦٥٣	مقدمة
٦٥٣	الأدوات والأجهزة
٦٥٦	الموجة البولاروغرافية
٦٦٠	الاحتباطات في طرق البولاروغرافيا
٦٦١	تطبيقات على البولاروغرافيا
٦٦٦	المعايير الأمبرومترية
٦٦٨	الأسئلة
٦٦٩	المسائل

الفصل الثلاثون

أساليب تقنية التجارب

مقدمة

الكتلة والوزن والأساليب التقنية للوزن

الحجم (الأساليب التقنية لقياس الحجم)

المعاملات المخبرية الشائعة

الرسومات البيانية

الأسئلة

التجارب

١ - نمبر السحاحة : التدرب على استعمال الميزان

٢ - أهمية أخذ العينات والتعامل الاحصائي مع النتائج

٣ - التحمين الوزني للكبريتات

٤ - التحمين الوزني لنكلوريد

٥ - الترسيب انتجانس للنكل : تحمين النكل في خام النكل

٦ - تحمين حامض الاسيتيك في الحلي

٧ - تحمين فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

٨ - تحمين رماد الصودا

٩ - تحمين كمية الملح الكلية

١٠ - تحمين الأمونيا بطريقة كيندال

١١ - معايرة اللامائية لأمين في حامض أسيتيك جليدي

١٢ - تحمين النزينج بمعايرة مع اليود

١٣ - تحمين الأكسالات بمعايرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم

١٤ - تحمين النحاس في عينة من النحاس الأصفر بالمعايرة

اليودية

١٥ - تحمين فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

١٦ - تحمين أيون الحديدك والحديد الكلي في

المستحضرات الصيدلانية

١٧ - معايرة الحديد مع دايكرومات البوتاسيوم بطريقة

القياس الجهدية

٧١١	١٨ - معايرة سلفالاميد بطريقة القياس الجهدية
٧١٢	١٩ - معايرة حامض عضوي بطريقة القياس الجهدية : تعيين pK_a والوزن الصيغي له .
٧١٣	٢٠ - القياسات بقطب الفلوريد
٧١٤	٢١ - طريقة فاجان : معايرة أمون الكلوريد مع أمون الفضة .
٧١٤	٢٢ - تعيين المغنسيوم والكالسيوم في الماء العسر وفي قشر الببيض
٧١٥	٢٣ - معايرة الحارصين والفلزات الانتقالية الأخرى مع EDTA
٧١٦	٢٤ - تعيين المنجنيز بطريقة القياس الطيفية الضوئية .
٧١٧	٢٥ - تعيين اخديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ١ ، ١٠ - نيترولين .
٧١٨	٢٦ - تعيين الرصاص بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ثنائي ثيزون .
٧١٩	٢٧ - تعيين الفوسفور في قشر البيض بطريقة القياس الطيفية الضوئية
٧٢٠	٢٨ - تعيين كل من البيرومجنات والدايكرومات في خليط بطريقة القياس الطيفية الضوئية .
٧٢١	٢٩ - تعيين الجلوكوز في الدم ودراسة أثر استغبرات على هذه الطريقة
٧٢٢	٣٠ - تعيين الألدهيدات والكيتونات بطريقة القياس الطيفية الضوئية
٧٢٤	٣١ - تعيين الصوديوم في عدد من العينات بطريقة قياس شدة ضوء اللهب (مطيافية اللهب) .
٧٢٥	٣٢ - تعيين الكينين بطريقة قياس الفلورة
٧٢٦	٣٣ - تفسير الأطياف في منطقة الأشعة تحت الحمراء
٧٢٦	٣٤ - فصل اليشاين الأزرق والفلوريسين بواسطة كروماتوغرافيا العمود
٧٢٧	٣٥ - المعالم المؤثرة في فصل خليط هيدروكربوني
٧٢٨	٣٦ - فصل الأحماض الأمينية بواسطة كروماتوغرافيا الورق
٧٢٩	٣٧ - فصل الفيتامينات بواسطة الطبقة الرقيقة .

٧٣٠	٣٨ - فصل مكوّن ثانوي لي وجود مكوّن رئيسي
٧٣١	٣٩ - تعيين النحاس بطريقة القياس الوزنية الكهربائية
٧٣١	٤٠ - تعيين الكاديوم بطريقة البولاروغرافيا
٧٣٢	٤١ - تعيين رايونولافين بطريقة البولاروغرافيا
٧٣٥	الملحق ١
٧٣٥	عمليات رياضية
٧٣٩	الملحق ٢
٧٣٩	ثوابت حاصل الأذابة
٧٤٠	الملحق ٣
٧٤٠	ثوابت التآين للأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة
٧٤١	الملحق ٤
٧٤١	جهود الاستتزال
٧٤٣	الملحق ٥
٧٤٣	لوغاريتم ثابت التكوّن للمعقدات الفنزوية
٧٤٥	الملحق ٦
٧٤٥	أشكال التوزيع لمركبات مختارة
٧٤٧	الملحق ٧
٧٤٧	لوغاريتمات ٤ أرقام

المقدمة وكلمة المترجمين

مقدمة Preface

صمم هذا الكتاب لمساقات تمهيدية في الكيمياء التحليلية ، وخصوصاً المساقات القصيرة التي تدرس للطلاب المتخصصين في الكيمياء وفي علوم الحياة والصحة .

وقبل ان تبدأ بالتأليف ناقشنا دور الكيمياء التحليلية مع المشرفين من التخصصات الأكاديمية المتنوعة التي يتعرض طلابها تقنياً لمساقات في الكيمياء التحليلية . وقد خرجنا بهدفين رئيسيين من هذه المناقشات : الأول ، ان الطلاب يجب ان يصبحوا عارفين بالبادئ الرئيسية اللازمة لطرق التحليل الكيمائية الحديثة وانطرق الآلية للتحليل ، والثاني ، ان الطلاب في حاجة الى ان يفهموا فهماً كاملاً المهارات الكمية الأساسية ، وان يقوموا بإجراء القياسات المخبرية بعناية . وهي نفسها التي يبذل الجهد لتحقيقها ، في مساق للطلاب المتخصصين في الكيمياء .

ولقد حاولنا ، ضمن صفحات هذا الكتاب ، أن نقدم المعلومات التي نلتم كلاً من طلاب تخصص الكيمياء والطلاب المتخصصين في الفروع الأخرى ، دون تضحية بأسس الكيمياء التحليلية . وقد تحقق ذلك باستعمال أمثلة من فروع أخرى متصلة بالكيمياء ، لتصوير الاسس الرئيسية بالإضافة إلى أن معظم التجارب تتضمن طرقاً مشابهة لتلك المستعملة مع طرق حقيقية . ونحن لم نستعمل عينات حقيقية في التجارب ، لأن الطلاب في هذا المستوى يحتاجون لمعرفة ما إذا كانوا قد حصلوا على الاجابة الصحيحة . ويتحقق ذلك بأحسن صورة باستعمال مجاهيل محددة .

يبدأ الكتاب بستة فصول أساسية ، تحتوي على مفاهيم أساسية للكيمياء التحليلية . عندئذ يتم التأكد على خمسة مجالات رئيسية ، وتشمل : التبادل ، وقياس الجهدية ، والطيغ ، والكروماتوغرافيا ، وطرق التحليل الكهربائي . وينقسم كل من هذه المجالات إلى ست وحدات . فتغطي الوحدة الأولى ، الأسس اللازمة لهذا المجال ، بينما تتكون الوحدات الثانية من مفاهيم إضافية ، وتطبيقات ، وحسابات ، ووصف للأجهزة والتفاعلات الكيميائية الخاصة بهذا المجال .

فعند مناقشة تفاعلات التبادل يتم التركيز على المفاهيم ذات العلاقة بمحاليل الأحماض ، والقواعد الضعيفة ، وأملاحها ، والتحليل المنظم . ثم نكتب علاقات نهائية ، عندما يناسب ذلك ، في صيغة هندرسون - هاسل باليك . وتعرف جميع التقريبات بوضوح وتناقش كما تقدم المفاهيم الضرورية للحلول الدقيقة غير المقربة في الفصول التي نتعامل مع المعقدات في الكيمياء التحليلية .

وفي فصول عديدة ، نناقش تفاعلات الأكسدة والاختزال ، والقياسات الآلية لهذه التفاعلات ، بواسطة تعيين جهد الخلية . ويصاحب هذا الفصل مقدمة عريضة للمفاهيم الأساسية واستخدام الأقطاب الانتقائية للأيون .

كذلك ، نناقش عند الكلام عن الطيغ ، أساليب الامتصاص الذري والجزئي ، والانبعاث الذري والجزئي ، والضيائية . ويعطي الفصل الأول من هذه الوحدة المفاهيم الأساسية ، بينما تحتوي الفصول التالية على تفاصيل خاصة لكل أسلوب ، متضمنة مناقشة للمكونات الرئيسية للأجهزة المطلوبة . وقد أشير إلى العديد من الأمثلة ، فعلى سبيل المثال ، أجريت مقارنة لطرق المختلفة لتطبيق قانون بير .

وقد تمت عمليات الفصل في سلسلة من ستة فصول ، مع التأكيد على الكروماتوغرافيا . حيث يعطي الفصل الأول مسحاً مختصراً لأساليب الفصل ، ومفاهيم عامة لكل الكروماتوغرافيا : ونصف الفصول التالية ، طرق الصحنات والعمود ، وكروماتوغرافيا الغاز ، وكروماتوغرافيا التبادل الأيوني ، والاستخلاص بالمذيب ، وقد أعطيت جميع المبادئ ، مع التأكيد على الأشكال التشغيلية لكل أسلوب .

كذلك ، قدمت الأساليب الكهروكيميائية ، ولكنها لم تُعالج بعض . إلا أن المبادئ التي نوقشت تُعتبر كافية لإعطاء خلفية لفهم التحليل الكهربائي والكولومتري والبولاروغرافيا .

ويُكْمَل هذه الفصول الخمسة ، فصول مُخصصة لمناقشة الترسيب ، والمعدنات ، في الكيمياء التحليلية . كذلك رُكِّز على مبادئ وتطبيقات هذه التفاعلات ، وعلاقتها بالموضوعات الأخرى .

وقد خصص الجزء الباقي من الكتاب للمختبر . ففي أحد الفصول نوقشت العمليات المخبرية الأساسية مع التأكيد على السلامة . وتبع ذلك سلسلة من التجارب التي صممت لتدعيم المفاهيم التي قدمت في الفصول .

أُجريت تغييرات عديدة على هذه الطبعة الثانية . ومن التغييرات الواضحة تماماً ، حذف الفصل الخاص بالكيمياء الإشعاعية ، وإعادة ترتيب الفصول . وقد أُجريت التغيير الأول ، كحل وسط ، نتيجة للفراغ اللازم للإضافات الجديدة ، بينما بُني التغيير الثاني على استجابة الذين استعملوا الكتاب . وهنا يجدر التأكيد بأنه بعد الانتهاء من « قلب » الكتاب المكون من الفصول المقدمة ، أصبح عرض الموضوعات الأخرى مستغلاً بدرجة كافية ، للسماح للاساتذة باعطاء الفصول تبعاً للمخطوط العريضة لمساقتهم .

وتتعامل التغييرات الأخرى في الطبعة الثانية مع التحسينات في العرض ، وإضافة مفاهيم جديدة ، والتوسع في شرح مفاهيم سبق مناقشتها ، وتضمين العديد من المسائل والأمثلة الجديدة ، وفي قلب الفصول المقدمة ، من الفصل الأول حتى السادس ، ثم التوسع في مناقشة مشاكل تطوير الطرق ، والحصول على مقاييس وعينات مناسبة . كذلك ، تجدر ملاحظة التوسع في الفصل الخاص بالتعامل الاحصائي مع النتائج التحليلية ، مع تقديم مفهوم امتداد الخطأ .

وقد قُدِّم العديد من الأمثلة الجديدة في الفصول التي تتعامل مع الترسيب ، والتعادل ، والاكسدة والاختزال في الكيمياء التحليلية (الفصول ٧ - ١٢) وتصور هذه الأمثلة حسابات نموذجية . وفصل (الفصل ١٤) الخاص بمعاملات الترسيب عن الفصل الخاص بطرق الترسيب (الفصل ٧) ، وتبع الفصل الخاص بالأقطاب انتقائية الأيون . وبذلك ، يكون تطويرها مرتبطاً بقياسات جهد الخلية . ويُوسَّع الفصل الخاص بالأقطاب « انتقائية الأيون » لتحتوي على تطبيقات أكثر ، ولتضمن مناقشة الأغشية المُنتَجة للنفاز .

وشملت الإضافات على الطيف أمثلة عملية كثيرة ، ومناقشة للمتطلبات الآلية ، لقياس الانبعاث والأساليب المتعلقة به . وفي الكروماتوغرافيا ، ازداد التأكيد على مناقشة القمة الكروماتوغرافية ، وكيفية استعمالها في العينات الكيفية والكمية . كذلك ، توسع عرض أساليب الكشف الكروماتوغرافية . وقُدِّمَت أمثلة أكثر في الفصول الخاصة بالكيمياء الكهربائية .

وخلال عرضنا للموضوعات المختلفة ، فقد صورنا المفاهيم بالإشارة إلى مشاكل بيولوجية ، وطبية ، وصيدلانية ، وبيئية ، وصناعية . وهذه لا تصور فقط كيمياء تحليلية عملية وإنما تصور أيضاً الخطوات الحسابية ، والتفريعات . . . الخ التي تُواجه في الكيمياء التحليلية . كذلك تُضمَّن كل فصل في نهايته الكثير من المسائل العملية الجديدة .

ونود أن نشكر العديد من الطلاب والزملاء في جامعة إلّوا ، لنصائحهم وقرائتهم التصحيحية ونقدم البناء . وقد كانت تعليقات الطلاب والاساتذة الذين استعملوا الطبعة الأولى من هذا الكتاب ذات قيمة خاصة .

دونالدج . بيترز

وكلايد و. فرانك

كلمة المترجم

يسرنا ان نقدم هذا الكتاب المترجم المتخصص في « الكيمياء التحليلية » لندارس الكيمياء . وقد جاء ذلك نتيجة الجهود الحثيرة التي يبذلها مجمع اللغة العربية الاردني في مجال ترجمة العلوم ، لاثراء المكتبة العربية بالكتب العلمية ، حتى يجد الاستاذ العربي ، والطالب العربي ، المحدث الادبي من المراجع العلمية العربية اللازمة لتدريس التخصصات العلمية المختلفة وتعلمها باللغة العربية . ونحن إذ نشارك في هذا العمل ، إنما نشارك منطلقين من إيماننا بضرورة تدريس العلوم باللغة العربية ، لما في ذلك من فائدة أكبر لطلابنا ، ونمارس حقنا الطبيعي في أن نعلم بلغتنا ، شأننا في ذلك شأن غيرنا من الأمم .

ولعلنا بافتقار المكتبة العربية الى المراجع العلمية ، فقد تركنا المعادلات الرياضية ، في معظم اجزاء الكتاب ، كما هي دون ترجمة أو ترجمة جزئية بسيطة منها . إلا أننا كتبناها دائماً من اليمين الى اليسار ، حتى يسهل التعويض فيها بأرقامنا . ونحن قصدنا من ذلك أن نبقي للطلاب نافذة يتطعم منها عن نتاج الحضارة الغربية من الكتب التي تطبع كل دقيقة . وفي اعتقادنا أن هذا الكتاب كافٍ لتغطية مساقات الكيمياء التحليلية التي تعطى في الجامعات الاردنية والعربية وفي الكليات المتوسطة . كذلك يحتوي الكتاب على اجزاء يمكن تغطيتها في مساقات التحليل الآلي . ونأمل ان يكون الكتاب لبنة جديدة في بناء المكتبة العلمية العربية ، وأن يجد الدارسون للكيمياء فيه أعظم فائدة .

والله الموفق

المترجمون

الفصل الأول

مقدمة في الكيمياء التحليلية

Introduction to Analytical Chemistry

To The Students

الى الطلاب

سيكون هذا المساق أول خبرة في الكيمياء التحليلية بالنسبة للعديد منكم . ويفترض المؤلفين أنكم تدرسونها بسبب اهتمامكم بالكيمياء ، أو الصيدلة ، أو تكنولوجيا الطب ، أو الدواء ، أو العلوم الحياتية . أو مجموعة من هذه المجالات ، أو لآنكم تريدون أن تتعلموا كيف ستكون الكيمياء التحليلية ذات فائدة لكم . وهذا السبب ، فإن طريقة عرض هذا الكتاب ليست مصممة للطلاب المتخصصين في الكيمياء ، بل هناك تأكيد على المعرفة ، وعلى الأساليب التجريبية للكيمياء التحليلية ، التي تواجه بكثرة في الفروع انتشار إليها .

ويشعر المؤلفان بأنه يوجد أربعة مجالات رئيسية في الكيمياء التحليلية ذات أهمية في التطبيق على الفروع العلمية المختلفة . وهذه المجالات هي :

دراسة الطيف (spectroscopy) ، طرق الأحماض - والقواعد (acid base methods) ، قياس فرق الجهد (potentiometry) ، أقطاب انتقائية للأيونات . . . الخ (ion-selective electrodes-etc.) والكروماتوغرافيا (chromatography) . لذلك فإن معظم الكتاب مخصص لدراسة الأسس اللازمة لفهم هذه الطرق التحليلية وإجرائها .

إن هدف المؤلفين في هذا الكتاب هو الإجابة ، بطريقة مختصرة ومنطقية ، على الأسئلة التالية : ما هي الكيمياء التحليلية ؟ ماذا يفعل الكيميائي التحليلي ؟ أين تقع الكيمياء التحليلية بالنسبة للخطة العامة للعلم ؟

Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية

تتدخل الكيمياء التحليلية مع حل المشاكل الكمية والنوعية . ففي التحليل النوعي ، يكون الهدف هو تعيين مكونات العينة ، بينما الهدف في التحليل الكمي هو تعيين كم يوجد من كل مكون في العينة . وبين الجدول (١-١) مسحة عامة لأنواع المشاكل التي تواجه في الكيمياء التحليلية

الجدول (١-١) . مسحة لمشاكل التحليلية

مشاكل في التحليل

- ١ . التحليل النوعي للعناصر ، والأيونات ، والمجموعات الذرية ، والمجموعات الوظيفية في مخاليط المواد .
 - ٢ . التحليل النوعي لنوع كيميائي واحد أو لكل نوع في خليط منها .
 - ٣ . التحليل الكمي للعناصر ، والأيونات ، والمجموعات الذرية ، والمجموعات الوظيفية في مخاليط المواد .
 - ٤ . التحليل الكمي لنوع كيميائي واحد ، أو مخاليط من الأنواع في العينة ، أو على سطحها .
- يوجد العديد من المسائل للحصول على المعلومات المطلوبة ، كما أن العديد من الأساليب يمكن تضمينها في الطرق

المؤدي إلى تحليل كامل . ويعتبر اختيار أفضل السبل جزءاً هاماً من عمل الكيميائي التحليلي ، ويؤدي استيعاب المعرفة والخبرة إلى تبسيط هذا الاختيار . ولذلك ، فحلّال حل المشاكل التحليلية ، قد يتطلب أن يقوم الكيميائي التحليلي بتصميم أو إصلاح أنظمة إلكترونية ، ويرتب أنظمة ضوئية ، ويصمم أجهزة وعمر أطباقاً ، ونتائج أخرى ناتجة من الأجهزة العنسية . ويقوم بتحليل تقليدية بكميات بسيطة وتحليل ، ويقدم ويقيم طرقاً جديدة ، أو يطور طرقاً قديمة ، ويفصل مخاليط بسيطة ، ومخاليط معقدة ، ويكتب برامجاً لمسابك الإلكتروني . وليس من المتوقع أن أي كيميائي تحليلي ، سيكون متمكن في جميع هذه المجالات .

تشكل طبيعة الأنظمة الكيميائية والفيزيائية التي يواجهها الكيميائي التحليلي تعقيداً آخر . إذ أن على الكيميائي التحليلي أن مع مخاليط عضوية وغير عضوية ، مكونة من مركبات معدنية وصيدلانية ، ودوائية ، فستلا اذابة وفصل شبكة حرارة مرتفعة تحتوي على ١٢ مكون ، وفصل خليط من مواد متفجرة ، تختلف عن بعضها فقط في الوزن الجزيئي . وفصل خليط من جميع الأحماض الأمينية ، وجميعها تمثل مشاكل نموذجية . فقد يطلب من الكيميائي التحليلي أن يحلل الهواء الملوّث ، أو المبيدات الحشرية في السمك ، والظهور ، والخيارات أو أن يقيس معدل التفاعل ، أو أن يدرس عدد الإلكترونات ، والمواد الوسيطة المتضمنة في تفاعل كهروكيميائي

Analytical Chemistry In Allied Areas

الكيمياء التحليلية في المجالات المترابطة

يمكن تاريخياً تقسيم الكيمياء بسهولة إلى خمس مجالات : التحليلية ، والحيوية وغير العضوية ، والعضوية ، والفيزيائية . أما هذه الأيام ، فمن الصعب جداً عمل مثل هذه التصنيفات بسبب ما يقدمه كل فرع من هذه الفروع للآخر . وقد احتازت الكيمياء التحليلية فترة نمو وتغيير سريع ، مثل بقية فروع الكيمياء ، وجميع العلوم . ففي الوقت الحاضر يرى مجالات جديدة تتطور تطوراً سريعاً مثل الفيزياء الكيميائية (Chemical Physist) والفيزياء الحيوية (Biophysics) ، والبيولوجيا الجزيئية (Molecular Biology) . وقد حدث العديد من التقدم في هذه المجالات بواسطة النتائج التحليلية .

ويمكن تصوير أهمية الكيمياء التحليلية ، بالنسبة للمجالات العلمية المختلفة ، بالنظر إلى تأثيرها في التحليل الطبية ، وفي مجالات أبحاث الصيدلانية وضبط الجودة ، وفي تحليل البيئة

Clinical Analysis

التحليل الطبي :

كانت مهنة الطب في الماضي ، تسعمل النتائج الطبية نوعياً ، وكان العديد من التشخيصات مبنياً على الأعراض وفحوص الأشعة السينية . وقد كان هذا حقيقياً ، بالرغم من أنه كان معروفاً . إن العديد من الأمراض الفسيولوجية مصحوب بتغيرات كيميائية في السوائل الناتجة عن التمثيل الغذائي (Metabolic Fluids) وأخيراً صممت اختبارات كيميائية وآلية حساسة ، للكشف عن المكونات العادية ، وغير العادية ، في السوائل الخارجة من الجسم . وفيما بعد خُصّست هذه الاختبارات ، إلى الحد الذي أصبح فيه من الممكن تعيين هذه المكونات كمياً . ولما تحسنت درجة صحة القياس ، وتحددت المستويات العادية ، أصبح واضحاً أنه يمكن استعمال هذه النتائج لأغراض تشخيصية . فالمرضى الذي يطلب فحصاً فيزيائياً عاماً أو تشخيص مجموعة من الأعراض ، يُطلب منه غالباً إجراء العديد من الفحوص الكمية على السوائل الخارجة من جسمه . ومنصح مثل هذه الاختبارات في المستقبل أكثر تعدداً . لم نقدم نتائج الاختبارات إلى الطبيب المعالج ، ويكون لها دور رئيسي في التأثير على تشخيصه .

وحالياً ، يتم إجراء أكثر من مليون فحص مخبري في السنة في المختبرات الطبية ، وسيؤدي هذا العدد في المستقبل ،
 وتعامل الجزء الرئيسي من هذه الفحوص مع عينات بول ودم ، ويشمل تعيين الجلوكوز ، ونيتروجين اليوريا ،
 ونيتروجين اليورين ، والصوديوم ، والبوتاسيوم ، والكالسيوم ، ونسبة البكتريونات الى الكربونات HCO_3^-/H_2CO_3
 وحامض اليوريك ، والرقم الهيدروجيني pH .

ويكون الجدول (٢-١) مكونات الدم ، والتي يمكن تخزينها جميعا كماء ، وبين مدى الكمية الموجودة في الحالات
 الطبيعية العادية في الدم . ويحتوي البول على عدد أكبر من المكونات ذات المدى الأوسع للمستويات الطبيعية العادية ،
 بسبب الاعتماد الأكثر على عوامل مثل الغذاء وامتصاص السوائل ، وظروف المسالك البولية .

ويكون الجدول (٣-١) المدى التقريبي لـالكتروليت في البول . يسمح التحديد الدقيق لتركيزات الألكتروليت
 في البول بتشخيص الاضطرابات انعمه المدونة في الجدول (٤-١)

الجدول (٢-١) المدى العادي لمكونات الدم والسائل المخيشوكي (CSF)

التعيين	كمية الدم (مل)	المدى الطبيعي
الزلال	٦ Albumin	٣.٥-٥.٠ جم/ ١٠٠ مل
نيتروجين الحامض الأميني	٥ Amino acid nitrogen	٦-٨ جم/ ١٠٠ مل
الأميني	Ammonia	٤٠-١٢٥ ميكروجرام/ ١٠٠ مل
أميلاز	٣ Amylase	١٥٠ وحدة
باربيتورات	١٠ Barbiturates	لا يوجد
بيبروبين	٦ Bilirubin	المباشر حتى ١.٠ جم/ ١٠٠ مل الكللي حتى ١.٠ جم/ ١٠٠ مل
بروميد	٨ Bromide	لا يوجد
بروموسلفاين (BSP)	٦ Bromosulphalein (BSP)	٥ في ٥ دقيقة
كالبوم	٣ Calcium	٩.٥-١٠.٥ مل مكافئ/ لتر
عنقود ثاني اكسيد الكربون	٥ Carbon dioxide content	٢٥ - ٣٢ من مكافئ/ لتر
كاروتين	١٠ Carotene	٥٠ - ٢٠٠ ميكروجرام/ ١٠٠ مل
نقعات سفالين كوليسترول	٣ Cephalin-cholesterol fluctuation	٢ في ١٨ ساعة
انكلوريد في المصل	٢ Chloride in serum	١٠٠ - ١٠٨ مل مكافئ/ لتر
كلوريد السائل المخيشوكي	١٨ Chloride, CSF	١٢٠ - ١٣٠ مل مكافئ/ لتر

١٠٠-٣٥٠ مجم / ١٠٠ مل	٣	Cholesterol ,total	الكوليستيرول الكلي
٧٠ - ٧٥ من الكلي	٦	Cholesterol ,esters	امترات الكوليستيرول
صفر	٠.٢ (CSF)	Colloidal gold (CSF)	الذهب الغروي في السائل
٠.٣ - ١.٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Creatinine	كرياتينين
١٠٠-١٨٠ مل / دقيقة		١٠ Creatinine clearance	نصفية الكرياتينين
٢٠٠ - ٤٠٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Fatty acids	الاحماض الدهنية
٢.٥-٣.٥ جم / ١٠٠ مل	٥	Globulins, total	الجلوبولينات الكلية
٠.١ - ٠.٤ جم / ١٠٠ مل		Alpha-1	الفا - ١
٠.٣ - ٠.٧ جم / ١٠٠ مل		Alpha-2	الفا - ٢
٠.٤ - ٠.٩ جم / ١٠٠ مل		Beta	بيتا
٠.٦ - ١.٣ جم / ١٠٠ مل		Gamma	جاما
٥٠ - ١٨١ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٠	Iron ,serum	الحديد ، في المصل
٢٥٠ - ٤٠٠ ميكروجرام / ١٠٠ مل	٥	Iron-binding capacity, total (TIBC)	القدرة الكلية للحديد على الربط
الى ١٨٠ وحدة	٢	Lactic dehydrogenase (LDH)	لاكتيك ديهيدروجينيز
الى ٢٣٠ وحدة	٣	Leucine aminopeptidase (LAP)	لوسمين امينوبيبتايز
الى ١.٥ وحدة	١٠	Lipase	ليبيز
٨٠٠-٣٥٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Lipids, total	الدهنيات الكلية
١.٥-٢.٥ مل مكافئ / لتر	١٢	Magnesium	المغنسيوم
صفر-١٥٠ مجم / ١٠٠ مل		Natural fat	الدهن الطبيعي
٢٥ - ٤٠ مجم / ١٠٠ مل	٤	Nonprotein nitrogen (NPN)	النيتروجين اللابروتيني
		Oxygen	أكسجين
٧.٣٨ - ٧.٤٢		PH (blood)	الرقم الهيدروجيني للدم
الى ٤ وحدات جتمان Cotman units	٦	Phosphatase ,acid	الفوسفاتيز ، حامضي
الى ٤ وحدات بودانسكي Bodansky units	٦	Phosphatase ,alkaline	الفوسفاتيز ، قلوي
١٠٠ - ٢٥٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Phospholipids as phosphorous	الدهنيات الفسفورية كفسفور
١-٤ مجم / ١٠٠ مل			
٣ - ٤.٥ جم / ١٠ مل	٥	Phosphorous, inorganic	الفسفور غير العضوي
٣.٨ - ٥.٠ مل مكافئ / لتر	٥	Potassium	البوتاسيوم
٥.٦-٨ مجم / ١٠٠ مل	٣	Protein, total serum	البروتين ، في المصل الكلي

٢٠ - ٤٥ مجم / ١٠٠ مل	١٠ (CSF)	Protein, CSF	البروتين في السائل المخشوي
٣-٥ - ٨ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٠	Protein-bound iodine (PBI)	اليود المرتبط بالبروتين
لا يوجد	١	Salicylate	سالييلات
١٣٨ - ١٤٦ مل مكافئ / لتر	٢	Sodium	الصوديوم
٩٠-١٥ مجم / ١٠٠ مل	٣	Sugar, blood	السكر في الدم
٥٠ - ٧٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠ (CSF)	Sugar, CSF	السكر في السائل المخشوي
لا يوجد	٣	Sulfa	السلفا
الى وحدتين	٣	Thymol turbidity	تمكير الثيمول
الى ٤٠ وحدة	٣	Transaminase (SGO)	تواس امينيز
الى ٣٠ وحدة	٣	Transaminase (SGP)	ترانس امينيز
١-٥ - ٥ مل مكافئ / لتر	١٠	Triglycerides	ترايجليسيريدات
الى ٢٠ مجم / ١٠٠ مل	٣	Urea nitrogen (BLN)	نيروجين اليوريا
٣ - ٦ مجم / ١٠٠ مل	١	Uric acid	حامض اليوريك
٢٠ - ٦١ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٢	Vitamin A	فيتامين أ
٥ - ١٥ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Vitamin C (ascorbic acid)	فيتامين ج

نقلا عن

J.S Annino, "Clinical Chemistry," 3rd. Little, Brown and CO., Boston, 1964.

الجدول (٣-١) . قيم تقريبية طبيعية للالكتروليتات في البول^١

المادة	التركيز بالمللي مكافئ / ٢٤ ساعة
اليكربونات	لا يوجد
الكلوريد	٧٥ - ٢٠٠
الصوديوم	٧٥ - ٢٠٠
البوتاسيوم	٤٠ - ٨٠
الكالسيوم	٥ - ١٥

نقلا عن^١

J.S Annino, "Clinical Chemistry," 3rd. Little, Brown and CO., Boston, 1964.

ولا يقتصر التحليل الطبي على مثل هذه القياسات ، بل يمكن أن يساعد أيضا على تحديد أمراض خاصة ناتجة عن تفاعلات حيوية . فمثلا ، في ١ من كل ١٠٠٠٠ مولود جديد ، لا يوجد الانزيم فينيل الانين هيدروكسلايز (Phenylalanine hydroxylase) ، مما يسبب حدوث تفاعل حيوي ثانوي . وإذا لم يصحح هذا التفاعل في مرحلة مبكرة من الحياة ، فإنه يؤدي الى مخ غير مكتمل النمو ، وتختلف عقلي شديد . ويعرف هذا المرض باسم فينيل كيتونيوريا (Phenylketonuria) ، لأن إحدى نتائج التفاعل الحيوي الخطأ هي زيادة الفينيل بيروفات في البول . لذلك ، فالتعرف على الفينيل بيروفات في البول ، لذلك ، فالتعرف على الفينيل بيروفات في البول ، هو اختبار طبي هام ، ويجري بصورة روتينية على الاطفال حديثي المولد ، بمعالجة عينة البول بمحلول كلوريد الحديدك (FeCl₃) ، حيث يؤكد تلون المحلول ، بلون اخضر مزرقي ، وجود الفينيل بيروفات . وللقياسات الكمية ، يجب أن يجري كشف اكثر دقة . ولحسن الحظ ، إنه بمجرد التعرف على المرض تتم العناية به ، من خلال تغذية منظمة .

الجدول (٤-١) . الاضطرابات الميئة بواسطة أنماط الالكتروليت في البول (٢٠١)

		pH	K	Na	Cl	CO ₂
Dehydration	نزع الماء	→	→	↑	↑	→
Water intoxication	تسمم الماء	→	→	↓	↓	↓
Metabolic acidosis	الحموضة الناتجة عن التمثيل الغذائي	↓	→	→	↓	↓
Metabolic alkalosis	القلوية الناتجة عن التمثيل الغذائي	↑	↓	→	↓	↑
Respiratory acidosis	الحموضة الناتجة عن التنفس	↓	↑	→	↓	↑
Respiratory alkalosis	القلوية الناتجة عن التنفس	↑	↓	→	→	↓

١ نغلا عن

J.S. Annino, "Clinical Chemistry", 3rd. Little, Brown and Co., Boston, 1964.

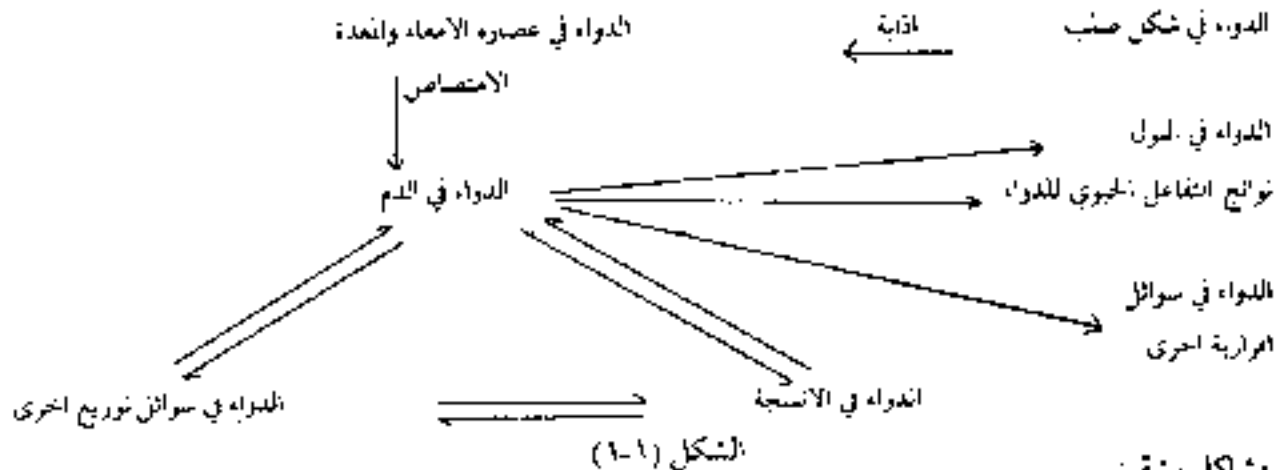
↑ = زيادة في التركيز
↓ = نقص في التركيز
→ = بلون تغيير

مشاكل صيدلانية :

في الصناعة الدوائية يجب صيغ نوعية الأدوية المصنعة في أقراص ، أو محاليل أو مستحلبات . وذلك لأن تعبيرات طفيفة ، في تركيب أو نقاوة الدواء ، يمكن أن تؤثر في قيمته العلاجية . لذا ، فإن طالب الصيدلة ، يجب أن يكون مدركا وفادرا على تقديم وتطوير طرق جديدة لهذا الغرض ، لكي يكون فعالا في الصناعة الدوائية ، وغتبرات التحاليل الحكومية .

وفي الدراسات الصيدلانية الأخرى ، يجب إرساء الخواص والقيمة العلاجية للدواء ، قبل الموافقة عليه ، وطرحه للجمهور . وتحديد مستوى الجرعة المسموح بها من دواء ، يتطلب تعين نواتج تحليلها وسميتها ، ونواتج تفاعلها الحيوي في المراحل المختلفة . لذلك ، يجب تطوير اختبارات دقيقة وحساسة لأن المستويات التي يجري تعيينها تكون غالبا قليلة لدرجة النانوجرام (10^{-9} جم) في العينات البيولوجية المعقدة .

و حاليا ، فإن قوانين حكومة الولايات المتحدة الخاصة بكيفية اختبار دواء جديد هي قوانين صارمة مما يتطلب اتفاق الكثير من الوقت والمال لإرساء نوعية الدواء . ويبين الشكل (١-١) المراحل التي يجب أن يتم التحليل فيها . فإذا لم يتم اجراء هذا التقييم الدقيق تكثر المصائب العامة مثل مصيبة عقار الثاليدوميد (Thalidomide) (الذي ووفق عليه في الدول الأجنبية وليس في الولايات المتحدة ، وقد تم وصفه في أوروبا للآلاف من السيدات الحوامل قبل أن يكشف أنه يؤدي إلى ولادة أطفال مشوهين جدا)



مشاكل بيئة :

يهتم علم البيئة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية والبيولوجية في البيئة ، الناتجة عن التلوث أو التطور ، وبطبيعة السلوك البيولوجي للهواء والماء والتربة والغذاء والتفاعلات لأنها تتأثر بالإنسان ، ويتطلب العلم والتكنولوجيا على صيغ وتحسين التربة البيئة . وتقدم الطرق التحليلية الأساس هذه الدراسات .

لننظر إلى مشكلة ملوثات الهواء الشائعة . فقد بينت الطرق التحليلية أن ١٥٪ تقريبا من الغبار المكثف المقابل للاستقرار وحوالي ٢٥٪ من الجسيمات الدقيقة للمادة المتعلقة في الهواء هي عبارة عن تلوث من أصل طبيعي . (تختلف هذه النسب للملوثات الطبيعية تبعاً لتركيب المنطقة التي أخذت منها العينات) . كذلك ، فقد أظهرت التحاليل وجود العديد من ملوثات أخرى .

وربما قد يدل من الوقت والجهد وإثبات تدراسة منتجات احتراق الوقود كملوث للهواء أكثر مما يدل على أي مصدر آخر من مصادر التكنولوجيا الصناعية . إلا أن السبارة قد أصابت نوعاً واحداً من الجسيمات الدقيقة ، وفي الحقيقة ، إن تطوير طرق تحليلية للفصل ، والكشف ، والتنميين ، قد أدى إل تزويدنا بالمعلومات ، عن وجود جسيمات ملوثة في الهواء ، مثل الكلس والحجر الجيري ، وغبار الأسمنت الناتج عن عمليات الاحتراق في الأفران ، وغبار الفحم والمركبات الأروماتية متعددة الحلقات (Polycyclic aromatics) ، الناتجة عن عمليات تحويل الفحم إلى كوك (Coking operations) ، وأكاسيد الحديد الناتجة من عمليات الانصهار ، والفلوريدات من عمليات معالجة المعادن (Metallurgical processes) ، كذلك أظهر وجود الأسفلت ، والمذيبات ، والمركبات المصنعة غير المتبصرة ، ومطاط النيونيل ، الكربون الأسود (Carbon black) ، ومن المواد الملوثة الأخرى ، الرماد المتطاير من الفحم . ومن مصانع توليد الكهرباء العامة بالفحم ، والخبث المتطاير ، بفعل الرياح ، والمواد العازلة الناتجة من العمليات الصناعية . وبالإضافة إلى هذه القائمة المعقدة من المواد الملوثة ، توجد ملوثات الهواء الجوي العازية ، والجسيمات الدقيقة المحبوسة بسبب التلوث المحلي .

بدون الجدول (٥-١) بعض الملوثات العضوية التي تظهر في المياه العادمة الصناعية . ومن الواضح أن الماء نظام معقد بقدر تعقيد الهواء الجوي بالنسبة للمراقبة البيئية ، وقد لعبت الكيمياء التحليلية دوراً رئيسياً في علم بيئة الماء .

الجدول ٥-١ : المكونات العضوية للفوائض الصناعية العادمة^١

المصنع	تكوين الفائض العام
وحدات معالجة المناجم والمخامات	مواد عضوية متحللة ، خبث الفحم ، معادلات التعويم .
فلوريدات	سيانيدات ، عيول ، مكونات القطران ، خبث الفحم .
معالجة الحديد والصلب	مفاعلات الترطيب ومشحعات ، سيانيدات ، مواضع ، هيدروكربونات ، بقايا مديبات .
إنتاج الفحم ، مصانع تحويل الفحم إلى كوك	مواد عضوية متحللة ، دقائق فحم ، سيانيدات رودانين Rodanines ، هينولات هيدروكربونات ، قواعد بيرينين .
إنتاج الفحم البباني	أحماض دهنية ، كحولات وبالدات الكحول المشطي ، فينولات .
صناعة البنزول	مستحبات زيت ، أحماض ميثانيك ، فينولات ، سلفونات .
لب الكبريت Sulfite pulp	ميثانول ، سيجول Cymol ، فرفورول Furfural كبروهيدرات ذاتية أحماض ليجنوسلفونيك Lignosulfonic acids
حرير اصطناعي وسيلولوز	زانثوجينات Xanthogenates ، هيمي سيلولوز قلوي Alkali hemicelluloses
صناعة الورق	أحماض زانثوجينية Resinic acids

موسين Mucins الياف سيلولوز Cellulose	صناعة النسيج
عوامل مرصبة ومنطقة Seoring and wetting agents	
عوامل نسوية ، مصنعات sizers عوامل لازالة الشاء Desizing agents	
احماض دهنية ، مواد مشطبة ، تريلون Trilon (nitrilotriacetic acid)	
صبغات Dyes	
المصابغ	
منظفات ، ثايوكسي ميثيل سيلولوز Carboxymethyl cellulose	
انزيمات ، ملحقات ضرسية ، ملونات ، نربة برونين ، دم ، كاكو ، قهوة	
نراتع تحليل البروتين ، صابون ، عوامل الدبغة	صناعة الخند ودبغته
صابون جيرى مستحلب ، شعر .	
سكر ، احماض نباتية ، بيتاين Pectin Betsaine بكتين	تنقية السكر
مكونات دائمة في الماء (مركبات برونين ، بكتين ، كربوهيدرات دائمة) .	مصانع النند
مكونات الحبيب (بروتين ، لاكنوز ، حامض لاكتيك	منتجات الالان
منحلبات دهنية ، عوامل غل .	
جليبريس ، احماض دهنية ، مستحلبات دهنية .	مصانع صابون وشحم
مكونات نباتية دائمة	مصانع تعليب Canning factories
مكونات نباتية دائمة في الماء ، ثايبا بيرة ، عوامل شطف Rinsing agents	مصانع البيرة
احماض دهنية راميية ، كحولات ، كربوهيدرات غير منحجرة .	صناعة النحمر
دم ، مكونات لحم دائمة في الماء ومكونات مستحلبة	المساح

'ملا عن

W Leithe. "The Analysis of Organic Pollutants in Water and Waste Water" Ann Arbor Science publishers, Ann Arbor, Michigan, 1973

The Analytical Chemist And The Analyst

الكيميائي التحليلي والمحلل

يخير مفهوم القياس أساسيا للكيمياء التحليلية . وقد يتضمن القياس البسيط قياس خواص مثل الكتلة ، أو التبار ، أو الجهد ، أو الحجم ، أو الرمي أما قياس خواص ، مثل امتصاص أو انبعاط الطاقة ، أو الدوران الضوئي ، أو الفولتية الزائدة Overvoltage ، أو معامل الامكسار ، أو ثابت الاتزان ، أو ثابت معدل السرعة Rate con- stant ، أو طاقة التنشيط Activation energy ، أو حرارة التفاعل ، فهي أكثر تعقيدا ، وسواء كانت القياسات سهلة أو

معقدة فإن الاعتماد عليها ، واستخدامها ، وصحة قياسها ، وتفسير نتائجها ، وانتقائيتها جميعها مسؤولية الكيميائي التحليلي . والكيميائي التحليلي ليس معنيا فقط بإجراء التحليل بل يفهم كيفية وسبب استعمال القياسات للتحليل ، أو لفصل ، أو لاستنتاج الكيمياء الأساسية المتضمنة في المشكلة .

أما مسؤولية المحلل فهي إجراء القياسات المبنية عادة على طريقة مجربة ، ثم اختيارها ، وذلك بطريقة روتينية . وبالتالي ، فإن المحلل معني أساسا بالإجابة النهائية .

وتطوير الكيمياء التحليلية في هذا الكتاب ، يزود الخبرة اللازمة للكيميائي التحليلي ، والمحلل . فالتفاصيل الأساسية المقدمة في كل فصل هي الأساس للكيمياء التحليلية ، بينما توضح التجارب ممارسة العمل في الكيمياء التحليلية .

وليس من الممكن في هذا الكتاب تغطية كل مبدأ ، وتمصيل ، وتطبيق ، وتجربة . لهذا السبب ، فإنه من المهم ربط موضوع المادة باهتماماتك العلمية الخاصة ، وبالذات فيما يتعلق بالتطبيقات .

الفصل الثاني

تطوير طريقة تحليلية

Development of an Analytical Method

المشكلة التحليلية

The Analytical Problem

إن أول خطوة في حل المشاكل التحليلية هي التعرف عليها . إذ أنه بمعرفة المشكلة فقط ، يمكن وضع طريق مبدئي لحلها . وفي هذا الصدد يمكن طرح العديد من الأسئلة . فعلى سبيل المثال ، ما هو نوع العينة ، عضوية أو غير عضوية ؟ ما المعلومات التي يُبحث عنها ؟ ما هي درجة الدقة والاتقان المطلوبين ؟ هل العينة كبيرة أو صغيرة ؟ هل المكونات المطلوب تعيينها رئيسية أو ثانوية ؟ ما هي المواد المتداخلة ؟ ما هي المعايير المتوفرة ؟ كم عدد العينات التي يجب تحليلها ؟ كم تبلغ كلفة التحليل ؟ هل تتوفر الأجهزة المناسبة ، والافراد المؤهلون ؟ .

ومن الواجبات الهامة للكيميائي التحليلي أن يختار الطريقة التحليلية التي تؤدي إلى أفضل حل للمشكلة . وفي بعض الحالات تكون الاختبارات محدودة . فمثلاً ، يجب إجراء تحاليل المياه بطرق ووفقاً عليها من الجمعية الأمريكية للصحة العامة (American Public Health Association (APHA) ، أو الجمعية الأمريكية لاختبار المواد (American Society for Testing Materials (ASTM) . أما طرق التعمين الكمي وضبط الجودة للمصيدلانيات فتحددتها الإدارة الفيدرالية للسواء (Federal Drug Administration (FDA) . وأما طرق التحليل البيئي فتوافق عليها من قبل إدارة حماية البيئة (Environmental Protection Agency (EPA) . وهناك دوائر حكومية وعلمية أخرى تقوم بالإرشاد العلمي وتعيين الطرق القانونية ، وفي بعض الأحيان ، يجب أن يحصل المحلل على ترخيص قبل أن يستطيع إجراء التحاليل . إلا أنه ، لسوء الحظ ، فإن العديد من البلدان لها إدارتها المنظمة . ولذلك تختلف الطرق الموافقة عليها والنتائج المتوقعة منها من بلد إلى آخر .

اختيار طريقة تحليلية

Choosing An Analytical Method

يُجدر التعرف على المشكلة ، مناقش العوامل التالية الهامة لاختيار الطريقة التحليلية . وهذه العوامل هي : مدى التركيز ، وصحة النتائج والحساسية المطلوبتان ، والاتقان ، ومتطلبات الوقت ، وأخيراً كلفة التحليل .
مدى التركيز . يصف الجدول (٢ - ١) العينات تبعاً لكمية المادة في العينة التي يتم تعيينها . وبذلك ، في العينات الماكروية (الكبيرة) Macro-samples توجد المادة المراد تعيينها كمكون رئيسي على أساس النسبة المئوية . وبالعكس ، ففي العينات الميكروية (الضئيلة) micro-samples توجد المادة بمستوى مقدار ضئيل جداً ، وتركيز أقل من النسبة المئوية .

بعض الطرق التحليلية تناسب مع الكميات الكبيرة بينما البعض الآخر مفيد للمقادير الضئيلة فقط . وبالتالي يمكن تقسيم الطرق التحليلية تبعاً لمناسبتها لحجم العينة . وعموماً ، فإن الطرق الكيميائية هي الأفضل لتعيين الكميات

المكبره والطرق الآلية لتعيين المقادير الضئيلة . وتكتسب القدرة على ملائمة الطريقة لحجم العينة عادة من خلال الخبرة والمعرفة بالطرق المختلفة .

الحساسية وصحة القياس . تُعرف حساسية طريقة تحليلية معينة بأنها الحد الأدنى للتركيز ، أو أقل تركيز للمادة يمكن الكشف عنه بدرجة معينة من الثقة . وغالباً ما يعبر عنها عددياً كحد أدنى للحساسية أو للكشف Sensitivity or Detection limit . وتُعطي الطرق التحليلية المختلفة حساسيات متباينة وتعتمد الطريقة المختارة على الحساسية المطلوبة لحل مشكلة معينة . وكلما كانت العينة أصغر ، كان تكدود على مستوى ميكروني ، فإن الطريقة الشبعة للتحليل يجب أن تكون أكثر حساسية . ونشير ، صحة القياس "Accuracy" إلى صحة النتيجة التي حققها الطريقة التحليلية . وكلما تختلف الحساسية بين الطرق المختلفة كذلك تختلف درجة صحة القياس . وبالممارسة العملية فإن الكيميائي التحليلي يختار الطرق التي تعطي المستوى المطلوب من صحة القياس . وقد يتطلب تحقيق هذه الصحة المطلوبة تكاليف أعلى ، واستهلاكاً زائداً للوقت والأجهزة ، وجهوداً بشرية أكبر .

الجدول ٣ - ١ : تقسيم الطرق التحليلية تبعاً لكمية المادة المراد تعيينها في العينة

الاسم	الحجم التقريبي
الطرق الماكروية Macro methods	١٠٠ جم
الطرق نصف الميكروية Semimicro methods	١٠ جم
الطرق الميكروية Micro methods	١ جم
الطرق فوق الميكروية Ultramicro methods	٠.٠٠١ جم (١ ميكروغرام)
طرق تحت الميكروغرام Submicrogram methods	٠.٠١٠ (١ ميكروغرام)

الانتقائية (Selectivity) الانتقائية هي إظهار التفضيل الذي تبيته طريقة معينة تجاه مادة بالنسبة إلى مادة أخرى . وكلما ازداد تعقيد العينة فإن ذلك يستوجب أن تكون الطريقة المختارة أكثر انتقائية ، إذ كان يراد تعيين مكون واحد في الوقت الذي توجد فيه باقي المكونات . وستعمل اصطلاح آخر هو الاختصاصية "Specificity" . وبينما تعني الانتقائية التفضيل ، فإن الاختصاصية للطريقة التحليلية تعني استجابة معينة . وعموماً فإن الطرق التحليلية ليست اختصاصية تماماً تجاه مكون معين .

الوقت والتكلفة . ينظر إلى الوقت والتكلفة معاً ، وهما في العادة انعكاس للأجهزة المطلوبة والجهد البشري والفراغ اللازمين لإكمال عملية التعيين . كذلك ، يؤثر عدد العينات على اختيار الطريقة فإذا كان هناك العديد من العينات المتشابهة كما في حالة ضبط الجودة فإن التشغيل الذاتي أو الأوتوماتية Automation تصبح مطلوبة . وعالماً ما يكون اختصار وقت التحليل على حساب درجة الاتقان . إلا أنه في حالات الضرورة تكون مثل هذه التضحية مبررة .

Types Of Analytical Methods.

انواع الطرق التحليلية

يمكن تجميع الطرق التحليلية بطرق عديدة . فمثلاً ، يمكن أن ينقسم على النوعية أو الحالة الفيزيائية للعينة ، أو على الغرض من التحليل أو على حجم العينة كما في الجدول (٣ - ١) ، أو على نوع الطريقة التحليلية ، ومناقش هنا هذه الطريقة الأخيرة فقط .

يمكن تقسيم الطرق التحليلية المختلفة إلى طرق كيميائية أو آلية . والطرق الكيميائية في هذا الكتاب هي تلك التي

تعتمد على عمليات كيميائية مع استعمال زجاجيات بسيطة وبسيط الأجهزة . وعموما ، فإن قياس الكتلة أو الحجم هو الجرم الرئيسي في الطريقة . أما الطريقة الآلية فتشمل استعمال آلات أكثر تعقيدا ، مبنية على أسس الكترونية أو صوتية أو حرارية . وفي هذه الحالات تقاس الطاقة وترتبط بتركيب العينة .

وعند الفحص الدقيق للحلول الممكنة للمشكلة فقد يوجد غالبا أنه من الأفضل الجمع بين طرق كيميائية وآلية . وقد يكون من المعقول القول بأن الكثير من التقدم الذي نحقق في السنوات الأخيرة في القياسات التحليلية إنما هو في المجال العام للآليات .

ولكن من الطرق الكيميائية والآلية مزايه .

مزايا الطرق الآلية :

- ١ . السرعة (قد تحتاج الاستجابة إلى $1/10$ من الثانية) .
- ٢ . إمكانية استعمال عينات صغيرة .
- ٣ . إمكانية التعامل مع عينات معقدة التركيب .
- ٤ . الحساسية العالية .
- ٥ . القياسات الناتجة يمكن الاعتماد عليها .

أما مزايا الطرق الكيميائية :

- ١ . البساطة .
- ٢ . صحة القياس .
- ٣ . بشكل عام ، تبني الطرق الكيميائية على قياسات مطلقة .
- ٤ . عدم ضرورة التدريب الخاص في معظم الأحيان .
- ٥ . الأجهزة المطلوبة ليست غالية الثمن .

وبالرغم من أن الاتجاهات الحديثة في الأبحاث هي نحو التحليل الآلي ، إلا أنه من الخطر استنتاج أن التحليل الآلي قد حل محل الطرق الكيميائية . وقد تحقق عمليا أن الخطوات الكيميائية الأولية هي جزء مكمل للطريقة الآلية ، ويمكن أن تشمل هذه الخطوات عملية أخذ العينات ، والذابة ، وتغيير حالة للتأكسد ، وإزالة المواد المتفاعلة الزائدة ، وضبط الرقم الهيدروجيني ، وإضافة معاملات تراكبية ، والترسيب ، والتركيز ، وإزالة المواد المتداخلة . وقد تكون إزالة المواد المتداخلة هي أصعب الخطوات وأكثرها تعقيدا . وتحقق هذه الخطوة عادة باستخدام إحدى طرق الفصل .

وتعتمد كل من الطرق الكيميائية والآلية من تحديدات . وسيبدو العديد منها أكثر وضوحا عند مناقشة كليهما بتفصيل أكثر .

تحديدات الطرق الكيميائية :

- ١ . نقص في الاختصاصية Specificity .
- ٢ . ميل الطرق إلى استغراق الكثير من الوقت .
- ٣ . نقل القدرة على صحة القياس مع نقص الكميات .

٤ . بقصها تعدد الاستعمالات .

٥ . الوسط الكيميائي حرج .

اما تحديدات الطرق الآلية :

١ . تحتاج الى تعبير اولى او مستمر .

٢ . تعتمد الحساسية والتعبير على استعمال طريقة آلية او كيميائية كمرجع للتعبير .

٣ . مدى صحة القياس النهائية في حدود $\pm 5 / 10$.

٤ . التكلفة الاساسية ، وتكلفة ابقاء الاجهزة المعقدة عاملة ، تكلفة باعظة .

٥ . مدى التركيز محدود .

٦ . تحتاج عادة الى مساحة كبيرة .

٧ . تحتاج الى تدريب خاص .

إن أهم محك ، لاية طريقة تحليل او قياس ، هو اختيار الطريقة الافضل لحل المشكلة ، سواء اكانت آلية أم كيميائية . ومن المهم والاساسي تكوين شعور مدرك لاختيار الطريق الصحيح . لذلك ، تقدم الطرق والاساليب الكيميائية والآلية في هذا المرجع بنظام يقود في هذا الاتجاه . كما ان المقارنة الانتقادية للطريقة الكيميائية بالطريقة الآلية من حيث القدرة على حل نفس المشكلة تعتبر مساعدة جدا . هذا بالاضافة الى ان الطالب يجب ان يرى كيف تكحل كلا الصريقتين بعضهما بعضاً ، بحيث نتج وسائل اقوى واقدر على حل المشكلات الكيميائية .

Methods Of Analysis

طرق التحليل

يبنى التحليل الكمي على قياس خاصية ترتبط مباشرة ، أو بصورة غير مباشرة ، بكمية المكون المطلوب (المادة التي يراد تعيينها) ، الموجودة في العينة . ويعبر الوضع المثالي الحانة التي لا يصيف أي مكون غير المطلوب الى الكمية المقاسة . الا أنه لسوء الحظ ، نادراً ما تتوافر مثل هذه الانتقائية . ويلخص الجدول (٢ - ٢) خطوات الاساسية في الطريقة التحليلية .

الجدول ٢ - ٢ : خطوات التحليل .

١ . الحصول على عينة ذات معنى ، من الناحية الاحصائية .

٢ . تحضير العينة .

٣ . الاسلوب التحليلي

اولا الطرق

أ . كيميائية

ب . فيزيائية ، مع تغيير في المادة ، او بدون تغيير في المادة .

ثانياً . الظروف

أ . تتمتع بالمشكلة التحليلية .

ب . تتمتع بالمادة التي يجري فحصها .

أ . السرعة والدقة ، والاقتصاد .

ب . يمكن تشغيلها بطرق اوتوماتية .

تقييم دقيق للنتائج .

٤

توجد خمسة انواع اساسية للاساليب الهامة في الكيمياء التحليلية : (١) وزنية (٢) حجمية (٣) صوتية (٤) كهربائية (٥) طرق الفصل . وعموما فإن الطريقتين الاولى والثانية طريقتان كيميائيتان (قياسات كتلة / أو حجم) ، والطرق الباقية طرق آلية (تعتمد على علاقات بين الطاقة وتركيب المادة) . وغالبا ما يتم التعامل مع طريقتين أو أكثر معا .

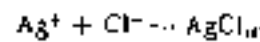
طرق قياس الوزن .

تعتمد طريقة قياس الوزن على القدرة على تحويل المكون الى شكل نقي يمكن وزنه . ويتم عمل ذلك بالترسيب ، والترسيب بالتحليل الكهربائي والتبخير السريع .

والعمليات التي تجري لفحص على عينة نغية بالترسيب هي .

(١) ترسيب مكون المطلوب ، (٢) الترشيح ، (٣) التحفيف ، (٤) وزن الراسب . مثال ذلك الترسيب الكمي ، لايون الكلوريد باستخدام أيون الفضة ، او العكس .

(١ - ٢)



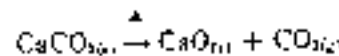
وتكتمل العمليات الباقية بعد حدوث التفاعل لفترة مناسبة من الوقت ، ومن معرفة الوزن النهائي لكلوريد الفضة $AgCl$ يمكن حساب كمية ايون الكلوريد (او ايون الفضة) الموجودة اصلا في العينة .

في الترسيب بالتحليل الكهربائي ، يُعزل المكون المطلوب عند قطب يتم تمرير تيار كهربائي . فاذا وُزن القطب قبل عملية الطلاء ثم بعدها ، فإن الفرق في الوزن يُعطي وزن المكون المطلوب .

ويشبه التبخير السريع طريقة الترسيب بالتحليل الكهربائي في تسجيل فرق الوزن . ففي هذه الحالة ، تحلل العينة بتفاعل بين كميات متكافئة يتم فيه تبخير سريع لاحد التواتج . عندئذ ، يوزن الفرق في الوزن قبل وبعد التبخير السريع كمية المكون المتبخر .

وعموما ، يكون الفقد في الوزن نتيجة تحلل مركب

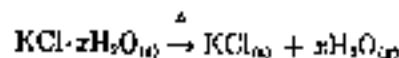
(٢ - ٢)



او الى فقدان المواد سريعة التبخر المرتبطة بالعينة

يمكن تسمية طريقة سادسة وسابعة تحت اسم طرق الرنين Resonance methods والطرق الحرارية Thermal methods . ولا يتضمن هذا الكتاب طرق الرنين ولكنه يناقش الطرق الحرارية باختصار في الفصل السابع .

(٢ - ٣)



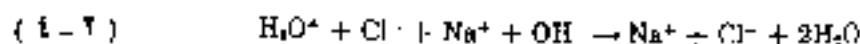
الطرق الحجمية

تتضمن الطرق الحجمية الطرق التي يقاس فيها حجم غاز أو حجم محلول مُعَايِر (بكسر الياء) Titrant ، ونُسمى الطريقة الأخيرة بالمُعَايَرة (بفتح الياء) Titration .

في طريقة المُعَايَرة ، يُحضَّر أحد المواد المتفاعلة كمحلول معروف التركيز ، ويسمى المحلول المُعَايِر ، ثم يضاف المحلول المُعَايِر من السحاحة Buret إلى محلول العينة . وتتطلب عملية المُعَايَرة حدوث تفاعل بين كميات متكافئة المحلول المُعَايِر والعينة ، وكذلك تُوفَّر طريقة للتعرف على النقطة التي يتم فيها هذا التفاعل . وباستعمال محلول مُعَايِر معلوم التركيز (محلول قياسي) ، ويتعين حجم المحلول المُعَايِر اللازم لتفاعل تام بوساطة السحاحة يمكن حساب كمية المادة المتفاعلة في العينة .

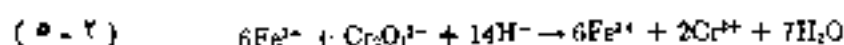
وتوجد أربعة أنواع من المُعَايَرات الحجمية يُبنى كل منها على أساس نوع معين من التفاعل : (١) مُعَايَرات الأحماض والقواعد ، (٢) مُعَايَرات التأكسد والاختزال ، (٣) مُعَايَرات الترسيب ، (٤) مُعَايَرات تؤدي إلى تكوين مترابكات معقدة .

وتتضمن مُعَايَرات الأحماض والقواعد تفاعلات تعادل . وبذلك ، تُعين الأحماض بالمُعَايَرة بمحلول قاعدي قياسي مناسب ، وتُعين القواعد بالمُعَايَرة بمحلول حامض قياسي مناسب . وكمثال نموذجي يكون إما HCl أو NaOH محلولاً مُعَايِراً ، ويكون المحلول الآخر موجوداً في العينة .



ومن الممكن إجراء مُعَايَرة حامض مع قاعدة في مذيب آخر غير الماء ، وبالتالي فإن اختيار المذيب يمكن أن يُحدد نجاح أو فشل التحليل .

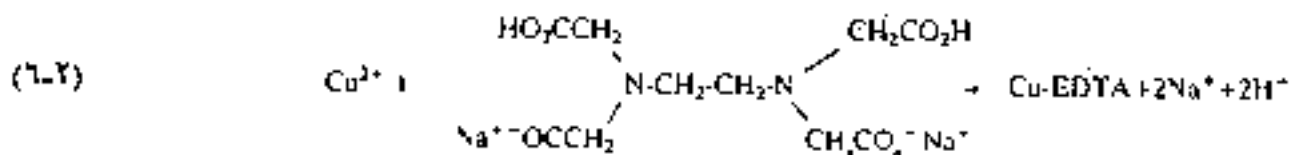
ويتضمن تفاعل التأكسد والاختزال تغيراً في حالة التأكسد للمادة المراد تعيينها والمادة المُعَايَرة . ومثال ذلك ، مُعَايَرة الحديد الثنائي بمحلول ثاني كرومات قياسي .



ومن الحيوي أن تكون العينة والمُعَايِر في حالة التأكسد الصحيحة بكميات متكافئة .

وتشبه مُعَايَرة الترسيب طريقة قياس الوزن في تكون راسب في تلك الطريقتين مع فارق أنه بدلاً من استعمال زيادة من المادة المتفاعلة المرُسَّبة تضاف كمية مكافئة من المادة المرُسَّبة (المُعَايِر) ويقاس الحجم المطلوب للتفاعل . ولما كان محلول المادة المرُسَّبة محلولاً قياسياً لذا يمكن حساب المكوّن المطلوب . وعموماً تنطبق طريقة الترسيب فقط على عدد قليل من المواد وتُعاني من نقص في الطرق المفيدة السهلة للتعرف على نقطة التكافؤ في المُعَايَرة .

في معايرات تكون المعقدات Complexometric titration تكون المادة المعايرة هي عامل تكوين المترابك .
ومثال ذلك معايرة السحاس الثنائي بمادة ملح ثنائي الصوديوم لحامض الايثيلين داي امين تيسرا اسيتك Ethylene-
diaminetetra acetic acid disodium salt (EDTA)



ولست جميع مكونات المترابكات المعقدة يمكن ان تسعمل كمعايرات . وفي الواقع ، إن معظمها لا تتوافر فيه الشروط ليكون معاير ناجحاً . وقد أستغل هذا النوع بصورة رئيسية في السنوات الخمسة عشر او العشرين الأخيرة .
وجميع الطرق الحجمية ، يجب توافر وسيلة لتحسين نقطة التكافؤ في المعايرة . ويمكن ان يتم ذلك باستخدام طريقة كيميائية (كواشف لون) ، او طريقة آلية . وبصرف النظر عن الطريقة المستخدمة ، فإن نظام الكشف المختار يجب ان يعطي تغيراً مرئياً ، ينطبق مع نقطة تكافؤ التفاعل . وتسمى النقطة المحددة تحريياً بنقطة النهاية Endpoint . بينما تسمى النقطة التي يتم عندها تفاعل كميات متكافئة بنقطة التكافؤ Equivalence point والفرق بين النقطتين هو خطأ المعايرة Titration error .

الطرق الضوئية :-

تبنى الطرق الضوئية على كيفية تصرف العينة تجاه الاشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic radiation .
والخواص الضوئية النموذجية التي يمكن ربطها بالتركيز هي : امتصاص وانبعث الطاقة الاشعاعية واتحشاء الاشعة ونفوق الطاقة الاشعاعية ، والانبعاث المؤخر للطاقة الاشعاعية . ويتضمن انشاء اجهزة لقياس هذه القياسات استعمال عدسات ومرابا ، ومناشير ، ومحرزات Gratings . ويوجد بعض الاحزة المشمولة في هذا التقسيم ، ولا تحتوي على اجزاء ضوئية ، واهم الطرق في هذه المجموعة هي طيف الكتلة Mass spectrometry والرنين المغناطيسي النووي Nuc-
lear magnetic resonance ، ورنين البوران لالكثروي (اوربين الدوران المغزلي للالكثرون) Electron spin resonance .

الطرق الكهربائية :

تتضمن الطرق الكهربائية الطرق المستعملة لقياس او انتاج ظواهر كهربائية . فسرمان التيار بدلالة الوقت ، والجهد الناتج او المظلوب ، والقدرة على امرار التيار ، والمقاومة ، جميعها خواص ترتبط بالتفاعل الحادث او تسبب حدوث تفاعل . اي ان القياسات الاساسية هي المقاومة ، والجهد ، والوقت ، والتيار .

عمليات الفصل :

كثيراً ما يكون من المهم ازالة المواد المتداخلة قبل اجراء القياس النهائي . وتعرف الاساليب المستخدمة لذلك ، بصورة عامة ، باسم عمليات الفصل . الا انه يجب ان لا ترتبط فكرة الفصل ، التي يمكن ان تكون مبنية على ظواهر

كيميائية أو فيزيائية ، بإزالة التداخلات فقط . فقد يكون فصل مكونات خليط ذا قيمة نوعية أو كمية ، أو قد يكون هذا الفصل مطلوباً لتركيز أحد المكونات أو جميعها أو قد يكون مفيد للتنقية . وتعتمد العديد من العمليات الصناعية لفصل المعادن والتركيبات العضوية ومواد أخرى على خطة للفصل . وبشكل جوهري ، فإن مفهوم الفصل يعمل من الوسائط التحليلية الأخرى أكثر قوة ، سبب أن الانتقائية الزائدة تصبح ممكنة من خلال عمليات الفصل .

المراجع في الكيمياء التحليلية Literature In Analytical Chemistry

تتوافر الكتب والمجلات العلمية التي تتعامل مع جميع الأسس والمظاهر العملية للكيمياء التحليلية في المكتبات العلمية ومن خلال المنظمات العلمية .

وتتجه بعض الكتب نحو موضوع كيميائي أو آلي معين بينما يكون البعض الآخر أكثر عمومية بما يحتويه من طرق عديدة كيميائية وآلية . كما أن بعض المراجع ترتب الطرق التحليلية تبعاً للعنصر أو لفئة المواد التي يتم تعيينها . وعموماً ، تخصص المجلات والدوريات العلمية معظم مساحتها لمقالات البحث الأصل التي تبرز المبادئ والتطبيقات لطرق وأساليب مطورة حديثاً ، أو لمقالات تعتبر تقييماً انتقادياً للطرق وأساليب قديمة . أما الأجزاء الباقية من المجلات العلمية فتتضمن مقالات مراجعة لمشاكل علمية .

والمواد المطبوعة في الكيمياء التحليلية ، كما في غيرها من المجالات العلمية بمثابة الحياة لها . حيث تزود الكتب المبتدئين بما يلزمهم من خلفية علمية ، بينما تزودهم المجلات العلمية بالكثير من المناقشات الانتقادية حول التقدم والحديث .

وفيما يلي العديد من الكتب والمجلات العامة ذات الفائدة في ميدان الكيمياء التحليلية .

الكتب

Books

M. Kolthoff, P. J. Elving, and E. B. Sandell, Eds. (1959) "Treatise on Analytical Chemistry." Wiley (Interscience), New York.

وتنقسم هذه السلسلة من الكتب إلى أجزاء وأقسام ، وتقوم بمسح للكيمياء التحليلية حسب الموضوع والمادة التي يتم تعيينها .

C. L. Wilson and D. W. Wilson, (1959). "Comprehensive Analytical Chemistry." Elsevier, New York. . ٢

وهذه سلسلة من الكتب تقوم بمسح للطرق والأساليب التحليلية .

L. Meites, Ed. (1963). "Handbook of Analytical Chemistry." McGraw-Hill, New York. . ٣

ويركز هذا الكتاب على تدوين الثوابت الفيزيائية والكيميائية المتعلقة بطرق التحليل الكيميائية والآلية للعناصر .

كما يتوافر العديد من سلسلات الكتب الأخرى وتشمل عدداً كبيراً تنشره الجمعية الأمريكية لاختبار المواد وسلسلة

بعنوان

"Advances in Analytical Chemistry and Methods of Biochemical Analysis".

كذلك سلسلة "The National Formulary" وسلسلة "United States Pharmacopeia" تدونان الطرق القياسية للتحاليل المستعملة بشكل روتيني في محاللات الصيدلة .

Journals and Periodicals

المجلات العلمية والدوريات

أ - نشرات الجمعية الكيميائية الأمريكية

Chemical Abstracts

١ - المختصرات الكيميائية

وتزود هذه النشرة الباحثين تلخص مختصر للمقالات والأبحاث العلمية ، وهي تقوم باختصار المجلات العلمية الأمريكية وغيرها وتغطي جميع مجالات الكيمياء والعلوم المتصلة بها .

Analytical Chemistry

٢ - الكيمياء التحليلية

وتظهر في هذه المجلة الأبحاث العلمية الاصلية في جميع مجالات الكيمياء التحليلية .

Environmental Science and Technology

٣ - علم وتكنولوجيا البيئة

وتتضمن هذه المجلة تطبيقات الطرق التحليلية على البيئة .

ب - نشرات الجمعيات العلمية الاخرى والناشرين الخصوصيين

١ - مجلة جمعية الكيميائيين التحليليين الرسميين Journal of the Association of Official Analytical Chemists

وهذه مجلة تطبيقية مخصصة لطرق تحليل الطعام ، والدواء والعطور والألوان ، والمبيدات الحشرية ، والنباتات ، والاسمدة ، والمشروبات الكحولية ، والمواد المضادة والمواد الخطرة ، والمنتجات .

Applied Spectroscopy

٢ -

وتعامل هذه المجلة بالذات مع اساليب امتصاص واشعاع الاشعة . وهي مميزة عن العديد من المجلات .

Journal of Chromatographic Science

٣ -

وهذه المجلة ايضا مميزة عن العديد من المجلات ، وتعامل بالذات مع اساليب الكروماتوجرافيا .

Analytical Chimica Acta, Analyst, and Talanta

٤ -

٥ - مجلات تحليلية عامة تنشر باللغة الانجليزية

هذا بالاضافة الى مجموعة متنوعة من المجلات التحليلية التي تنشرها الجمعيات الكيميائية الاخرى بلغات بلادها .

الفصل الثالث

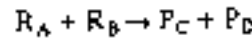
حساب كميات المواد

Stoichiometry

مقدمة

Introduction

نبنى جميع الطرق التحليلية إما على تفاعلات تتفق مع الحسابات الكيميائية أو لا تتفق معها . ففي الطرق التحليلية ، النسبة على تفاعل كميات متكافئة ، يتفاعل العنصر المراد تعيينه مع مادة أخرى ، أو يتحلل ، طبقاً لمعادلة محددة ، يمكن كتابتها على شكل مواد متفاعلة (R) ، ومواد ناتجة (P) .



وبقياس أي من المواد الناتجة (P_C أو P_D) ، أو المادة المتفاعلة المستعملة (R_A هي المكون المطلوب و R_B هي المادة المتفاعلة) ، يمكن حساب المكون المطلوب ، باستخدام قوانين النسب الثابتة والمتحدة .

أما الطرق المبنية على تفاعلات بين كميات غير متكافئة ، فهي على العكس تماماً ، في أن تفاعلات محددة ليس من الممكن كتابتها دائماً . وفي معظم الحالات ، تكون هذه الطرق مبنية على قياس خاصية فيزيائية تتغير بنسبة تركيز المكون المطلوب . ولما كان من السهل قياس العديد من هذه الخواص الفيزيائية بدرجة عالية من الانقضاء ، لذا يبقى من الضروري تعبير الطريقة فقط . والتعبير يعرف أساساً العلاقة بين تركيز المكون المطلوب وقيمة الخاصية الفيزيائية ، تحت مجموعة معينة من الظروف .

وعموماً ، فإن التفاعلات الكيميائية الرطبة مثل الطرق الحجمية والوزنية ، وأنواع معينة من طرق الفصل هي تفاعلات محددة تماماً وتتم بين كميات متكافئة . بينما معظم الطرق الآلية بما في ذلك الطرق الضوئية والطرق الكهربائية مبنية على تفاعلات غير محددة . وبصرف النظر عن العلاقات غير المحددة فإن الطرق الآلية ، بعد تعيورها ، غالباً ما تعبر بالسرعة والانتقائية والحساسية وصحة القياس .

بالإضافة إلى ذلك ، يوجد العديد من التفاعلات الكيميائية الرطبة غير المحددة المفيدة . وفي هذه التفاعلات لا يكفي التعبير وحده ، وإنما يجب إعادة كل عملية بعناية ، عند إجراء الطريقة . والتفاعل الكيميائي الرطب غير المحدد ليس مرغوباً فيه ، بل يجب اتخاذ قرار مهم فيما إذا كان الأنسب اتباع مثل هذه الطريقة ، أو طريقة تعتمد على تفاعل محدد بدلاً منها ، حتى ولو كانت دقة وحساسية الطريقة الأخيرة أقل منها .

المجلد ٣ - ١ : يكون أنواع القياسات المبنية على تفاعلات محددة ، والمبنية على تفاعلات غير محددة .

المجلد ٣ - ١ : طرق القياس التحليلية المبنية على تفاعلات محددة (S) ، والمبنية على تفاعلات غير محددة (N) .

Stoichiometric (S) and Nonstoichiometric (N) Analytical Methods of Measurements

أولاً : الطرق الوزنية . فصل راسب موزون

- ١ . مواد مرسبة غير عضوية (S)
- ٢ . مواد مرسبة عضوية (S)
- ٣ . ترسيب بالتحليل الكهربائي (S)

ثانياً : المعايير : تفاعل محلول مجهول التركيب مع محلول قياسي

- ١ . معايير احماض مع قواعد (S)
- ٢ . معايير ترسيب (S)
- ٣ . معايير تكوين مترابكات معقدة (S)
- ٤ . معايير أكسدة واختزال (S)

ثالثاً : الطرق الضوئية

أ . امتصاص الطاقة . توهين الأشعة بواسطة عينة ممتصة .

١ . قياس الألوان (N) Colorimetry

٢ . طيف الأشعة فوق البنفسجية (N)

٣ . طيف الأشعة تحت الحمراء (N)

٤ . قياسات انعكاس الضوء المنعكس عن العينة (N)

ب . انبعاث الطاقة . إضافة الطاقة (حرارة ، ضوء ... الخ) نليها ملاحظة انبعاث الفوتونات .

١ . الانبعاث باستخدام القوس الكهربائي للآثار (N)

٢ . طيف اللهب ، الآثار باستخدام اللهب (N)

٣ . الفلور Fluorescence الآثار باستخدام الفوتونات وملاحظة الفوتونات المبعثة (N)

٤ . الفسفر Phosphorescence ، الآثار بالموتونات ، وملاحظة الانبعاث المؤخر للفوتونات (N)

٥ . الوميض الكيميائي Chemiluminescence . ملاحظة الفوتونات المطلقة نتيجة تفاعل

كيميائي (N)

رابعاً : طرق الرنين : الفعل المتبادل بين موجات الراديو Radiowaves واثارة الذرات في مجال مغناطيس قوي (N)

خامساً : تحليل الغاز

١ . حجمي . قياس حجم الغاز (S)

٢ . مانونومترية . قياس ضغط الغاز (S)

سادساً : الطرق الكهربائية

١ . قياس الجهد Potentiometry . قياس الجهد الكهربائي لخلية كهروكيميائية (N)

٢ . التوصيل Conductivity . قياس مقاومة محلول (N)

٣ . الكولومتري Coulometry . قياس كمية الكهرباء المطلوبة لتسبب تفاعلا كيميا (S)

٤ . البولاروغرافيا Polarography . دراسة مزايا العلاقة بين التيار و فرق الجهد في محلول يحتوي على ايونات

يمكن اكسدتها أو اختزلها (N)

سابعاً : الطرق الحرارية . التغير في خاصية فيزيائية مع تغير درجة الحرارة (N)

ثامناً : طرق اخرى

- ١ . تفلور الأشعة السينية . تم اثارة العينة بواسطة الأشعة السينية وتلاحظ الأشعة السينية المنبعثة (N)
- ٢ . طيف الكتلة . قياس عدد الأيونات التي لها كتل معينة (N)
- ٣ . قياس الانكسار Refractometry قياس معامل انكسار العينة (N)
- ٤ . قياس دوران الضوء عند مروره في محلول Polarimetry (N)
- ٥ . قياس دوران الضوء عند مروره بالعينة بدلالة طول الموجة Optical Rotatory Dispersion (N)
- ٦ . تبعثر الضوء Light-Scattering Photometry . قياس كمية الضوء المبعثرة بواسطة مُعلق (N)
- ٧ . تحاليل التنشيط Activation Analysis تكوين مواد اشعاعية مصنعة وعدّ الجسيمات (N)

Units:

الوحدات

يتّون الجدول (٣ - ٤) الوحدات المترية الأساسية الهامة للكيمياء التحليلية ، وهذه الوحدات مأخوذة عن النظام العالمي للوحدات International System of Units, the SI units . وما زال العديد من هذه الوحدات يستعمل بشكل روتيني ، إلا أن بعضها جديد ، ويبدأ في استعمالها حديثاً . كذلك ، يحتوي الجدول على الادات المعتمدة .

Concentration

التركيز

إن أكثر الطرق فائدة في التعبير عن التركيز في التفاعلات المحددة هي الجزيئية Molarity ، والعيارية Normality والصيفية Formality . (يعبر عن تركيزات الغاز عادة بضغطه او بالضغط الجزئي . وتدون تعاريف هذه العبارات وتعاريف اخرى في الجدول (٣ - ٣) .

الجزيئية والصيفية . الجزيئية هي وحدة التركيز معبرا عنها بعدد المولات للمادة المذابة في لتر من المحلول . واذا قسم عدد المولات والحجم على ١٠٠٠ فإن الجزيئية عندئذ يعبر عنها بعدد المولي مولات في كل مليلتر من المحلول . فلتحضير محلول ١.٠٠٠ م (1.000 M) من كلوريد البوتاسيوم . يذاب (٧٤.٥٥ جم) في كمية من الماء او مذيب آخر لتعطي ١٠٠٠ لتر تماماً من المحلول .

وفي الواقع ، كثيراً ما يساء استعمال وحدة التركيز . فمثلاً ، اذا استعمل المذيب يكون المحلول ١.٠٠٠ م لايون البوتاسيوم K^+ وكذلك ١.٠٠٠ م لايون الكلوريد Cl^- لأن كلوريد البوتاسيوم KCl يذوب تفككا كاملاً .



الجدول ٣ - ٢: النظام العالمي للوحدات والبادئات المقبولة

وحدات	SI	SI Units	
الطول	متر (م)	meter, m	Length
الكتلة	كيلوجرام (كجم)	Kilogram, kg	Mass
الوقت	ثانية (ثا)	Second, s	Time
التيار الكهربائي	أمبير (أ)	ampere, A	Current,
درجة الحرارة	كلفن (ف)	Kelvin, K	Temperature,
كمية المادة	المول (مول)	mole, mol	Amount of Substance,
شدة الاضاءة	كانديلا (كا)	candela, cd	Luminous intensity,
الضغط	باسكال (با)	Pascal, Pa	Pressure,

البادئات المقبولة	Approved Prefixes		
١٢١٠	تيرا, T	10^{12}	
٩١٠	جيجا, G	10^9	
٦١٠	ميجا, M	10^6	
٣١٠	كيلو, K	10^3	
٢١٠	هكتا, h	10^2	
١٠	ديكا, da	10	
١-١٠	ديكا, d	10^{-1}	
٢-١٠	سنتي, c	10^{-2}	
٣-١٠	ملي, m	10^{-3}	
٦-١٠	ميكرو, micro,	10^{-6}	
٩-١٠	نانو, n	10^{-9}	
١٢-١٠	بيكو, p	10^{-12}	
١٥-١٠	فيمتو, f	10^{-15}	
١٨-١٠	أتو, a	10^{-18}	

لذلك ، فإن التركيز الجزيئي لكلوريد البوتاسيوم KCl يساوي صفرا . فهو كان KCl متفككا جزئيا فقط لتعين تركيزه بكمية التفكك الحادث .

والعديد من المركبات تتفكك جزئيا فقط . فمثلا ، عند اذابة ١٠٠٠ر مول او ٩٠٥ر جم من حامض الاسيتك $(HC_2H_3O_2)$ في ١٠٠٠ لتر من المحلول (H_2O) ، فإن تركيز H_3O^+ في المحلول يساوي ١٣٤ر٠٠٠ مول / لتر ، وتركيز $C_2H_3O_2^-$ في المحلول يساوي ١٣٤ر٠٠٠ مول / لتر ، وتركيز $HC_2H_3O_2$ غير المتأين يساوي ٩٨٧ر٠٠٠ مول / لتر . ويمكن تمثيل هذا التفكك الجزيئي كيميائيا بالمعادلة :



ولتقادي اساءة استعمال الجزيئية ، ادخل اصطلاح الصيغة (ص) Formality (F) التي عُرِّفت بأنها عدد الاوزان الصبغية بالجرام من المادة المذابة المأخوذة اصلا عند تحضير المحلول . ونعتبر وحدة التركيز هذه لجمعية لكل اشكال المذاب الموجودة في المحلول . فتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم يمكن التعبير عنه بأنه ١٠٠٠ ص KCl . وحيث ان الملح متفكك كليا فيمكن التعبير عن التركيز ايضا بأنه ١٠٠٠ ص K^+ و ١٠٠٠ ص Cl^- .

الجدول ٣-٣ تعبيرات التركيز

الوحدة	الرمز	التعريف	الملاقة
الجزيئية	ج (M)	عدد مولات المذاب في لتر من المحلول	$ج = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
الصيغة	ص (F)	عدد الأوزان الصبغية للمذاب في لتر من المحلول	$ص = \frac{\text{عدد الأوزان الصبغية بالجرام}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
المعايرة أو الاساسية	ع (N)	عدد مكافئات المذاب في لتر من المحلول	$ع = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
المولالية	م (M)	عدد مولات المذاب في كيلوجرام من المذيب	$م = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$
الكبير المولي	س (X)	النسبة بين عدد مولات المذاب الى عدد المولات الكلية للمذاب والمذيب	$س = \frac{ن_1}{ن_1 + ن_2}$

النسبة المئوية الوزنية	و. / (WI%) نسبة وزن المذاب الى الوزن الكلي للمذاب والمذيب	$\% \text{ و.} = \frac{\text{ج.م}^2}{\text{ج.م}^1 + \text{ج.م}^2} \times 100$
النسبة المئوية الحجمية	ح. / (Vol%) نسبة حجم المذاب الى حجم المذيب والمذاب اللازمة للوصول الى الحجم الكلي	$\% \text{ ح.} = \frac{\text{ح.}^2 \times 100}{\text{ح.}^1 + \text{ح.}^2} \quad \text{ح.}^2 \text{ (الحجم اللازم للوصول الى الحجم الكلي)}$

* الأعداد السفلية ١ و ٢ تشير الى المذيب والمذاب على التوالي .

اما في حالة محلول حامض الامتيتك ، فيوجد ثلاثة انواع مختلفة في المحلول H_3O^+ و $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ و $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، ولكن إذابة ١٠٠٠ و ٠ مول من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في ١٠٠٠ لتر من المحلول تنتج محلولاً تركيزه ١٠٠٠ و ٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

يجب ان نستعمل الجزئية كوحدة تركيز لوصف التركيز الحقيقي للنوع في المحلول . وكثيراً ما يسمى هذا التركيز بالتركيز عند الاتزان Equilibrium concentration اما الصيغة فهي التركيز الذي يمثل الكمية الكلية لنوع معين بصرف النظر عن حالته في المحلول . كما يستعمل مصطلح آخر لوصفه وهو التركيز التحليلي Analytical concentration او تركيز الجزيئات Molecular concentration . (وخلال هذا الكتاب سيعمل كلا التعبيرين ، الصيغة او) التركيز التحليلي (والجزئية حسب تعريفيهما)

العيارية . نعرف العيارية بأنها عدد الاوزان المكافئة بالجرام (المكافئات الجرامية) من المادة المذابة في لتر من المحلول . فإذا قسم عدد المكافئات الجرامية والحجم على ١٠٠٠ تصبح العيارية هي عدد الملي مكافئات في مليلتر من المحلول . وبحالات الجزئية والصيغة فإن العيارية تختلف تبعاً للتفاعل الذي يشترك فيه المذاب ، وهذا يعني ان الحساب الصحيح للوزن المكافئ بالجرام غير ممكن الا بعد معرفة التغيرات النوعية في اقوية الكيميائية للمذاب في التفاعل الحادث .

وعموماً ، يوجد ن من الجرامات المكافئة في كل مول ، ولما كانت ن دائماً عدداً صحيحاً صغيراً ، فان الوزن المكافئ بالجرام دائماً يساوي الوزن الجزيئي او جزءاً منه :

$$\text{الوزن المكافئ بالجرام} = \frac{\text{الوزن الجزيئي (جم / مول)}}{\text{ن (المكافئات / مول)}} \quad (٣-٤)$$

وبالرغم من ان المعادلة تحتوي على الوزن الجزيئي الا أنه يمكن استعمال العيارية لتعبر عن تركيز الحالة الذرية أو الايونية . وعدد المكافئات الجرامية في أي عدد من جرامات المذاب بحسب من العلاقة :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{عدد جرامات المذاب (جم)}}{\text{المكافئ الجرامية للمادة المذابة (جم/مكافئ)}} \quad (3-5)$$

ويُعرف تكافؤ التفاعل بالعدد (ن) ، ونحدد قيمة (ن) بحالة التأكسد ، أو أيونات H_3O^+ أو أيونات OH^- القابلة للتحلل ، أو بالتغير في حالة التأكسد . والجدول (3-4) يبين العديد من الأمثلة .

الجدول 3-4 : أمثلة للتكافؤ

المذاب	ن
حالة التأكسد	
NaCl	1 (حيث Na^+ ذات الأهمية)
BaCl ₂	2 (حيث Ba^{2+} ذات الأهمية)
AlCl ₃	3 (حيث Al^{3+} ذات الأهمية)
Na ₂ SO ₄	2 (حيث SO_4^{2-} ذات الأهمية)
أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد القابلة للتحلل	
HCl	1
HNO ₃	1
H ₂ SO ₄	1 (حين يكون الناتج هو HSO_4^-)
	2 (حين يكون الناتج SO_4^{2-})
NaOH	1
KOH	1
Ba(OH) ₂	2
التغير في حالة التأكسد	
FeCl ₃	1 (عندما يكون الناتج Fe^{2+})
MnO ₄	5 (عندما يكون الناتج Mn^{2+})
SnCl ₄	2 (عندما يكون الناتج Sn^{2+})

يمكن استعمال العديد من الأمثلة لبيان الحاجة إلى معرفة التفاعل المحدد الذي يشترك فيه المذاب . فحامض لفوسفوريك H_3PO_4 ، يخضع على ثلاثة أيونات هيدروجين قابلة للتحلل ، ويمكن أن يستهلك أيوناً أو اثنين أو ثلاثة

من أيونات OH^- ، في تفاعل عادي لحامض مع قاعدة فإذا أُديب مول من H_3PO_4 في لتر من المحلول ، فإن تركيزه يكون (ع) ، إذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٦) ، و (٢ ع) إذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٧) ، و (٣ ع) إذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٨) :



أكسالات البوتاسيوم الهيدروجينية KHC_2O_4 ، مركب مشير للاهتمام ، لأنه إذا ذاب (١) مول منه في (١) لتر من المحلول تعطي محلولاً تركيزه (١ ع) ، إذا كانت للاستعمال كحامض (أيون هيدروجين واحد قابل للحلال) ، وتعطي محلولاً تركيزه (٢ ع) إذا كانت للاستعمال كعامل مختزل حيث التغير في حالة التأكسد يحدث في تحول الأكسالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ إلى CO_2 .

(بتعبير عدد التأكسد لذرة الكربون الواحدة من - ٣ إلى + ٤ أي أن التغير + ١ ، وحيث أن الأكسالات تحتوي على ذرتي كربون يكون التغير الكلي + ٢) .

حامض النيتريك HNO_3 يحتوي على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للحلال ، من خلال التفاعل :



ولكن NO_3^- ، يمكن أن تتعرض لتغيرات في حالة التأكسد . لذلك ، فإن محلولاً يحتوي على ١ مول من حامض النيتريك ، في لتر من المحلول ، يكون تركيزه (١ ع) إذا استعمل كحامض ، ولكنه يمكن أن يكون (١ ع) أو (٣ ع) أو (٨ ع) إذا استعمل كعامل مؤكسد ، حين تكون النواتج هي NO_2 أو NO أو NH_4^+ على التوالي . كما يوجد نواتج أخرى ممكنة ، وبالتالي تؤدي إلى عبارات مختلفة .

والنوع من تركيز محلول ما بالعبارة ، يجب أن يتم بعناية لأن العبارة ترتبط بسلوك كيميائي محدد ، والانحراف عن هذا السلوك يتطلب إعادة حساب العبارة . ويأتري من أن هذا غير مريح ، وقد يكون مضللاً ، إلا أن استعمال العبارة كتعبير عن التركيز بطرق عالمياً ، لحساب كميات المواد ، في تفاعلات المحاليل . وذلك لأن مكافئ واحد من مادة متفاعلة يتفاعل دائماً مع مكافئ واحد لمادة متفاعلة أخرى ، مما يجعل من السهل حساب كميات المواد في التفاعل .

النسبة المئوية للمذاب . وهي تعبير غامض قد يشير إلى النسبة المئوية بالوزن أو النسبة المئوية بالحجم . ففي الحالة الأولى هي الجزء الذي يسهم به المذاب من الوزن الكلي للمحلول . فمثلاً ، ٣٪ بانوزن لمحلول H_2O_2 ، تعني ٣ جم من H_2O_2 في ١٠٠ جم من المحلول ، أو ٣ جم من H_2O_2 مخروجة مع ٩٧ جم من الماء . ويلاحظ أن أوزان المذاب والمذيب تضاف لبعضها بعضاً . إلا أن هذا ليس صحيحاً ، في حالة استعمال الحجم . فإذا خُصِر محلول ليكون ٣٪ بالحجم

H_2O_2 ، فإن هذا يعني أن ٣ مل من H_2O_2 قد حففت الى حجم كلي يساوي ١٠٠ مل . ولكنه لا يعني ان ٣ مل من H_2O_2 قد خلطت مع ٩٧ مل من H_2O ، لأن تأثيرات الإماهة Hydration ، والتذواب Solvation تسبب تغيرات في الحجم ، أي ان المحلول ، بالنسبة المئوية الحجمية الصحيحة ، لا يتم الحصول عليه بخلط ٣ مل مع ٩٧ مل . وفي الواقع ، يحدث تمدد أو تقلص ومدى حدوثيهما يتوقف على طبيعة المذاب ، وكذلك على حالته الطبيعية (صلب ، او سائل او غاز) .

الفعالية . توجد ثلاثة أنواع من التفاعلات في محاليل المواد الألكتروليتية . فمثلا ، في محلول كحول في الماء ، تحدث تفاعلات بين جزيئات الكحول مع بعضها بعضاً ، وبين جزيئات الماء مع بعضها بعضاً ، وبين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . فتتأثر الصفات المختلفة للمحلول ، التي تعتمد على التركيز في هذه التفاعلات ، ومن هذه الخواص : الضغط البخاري ، وخفض درجة التجمد ، وارتفاع درجة الغليان ، والذوبانية وغيرها من الخواص الفيزيائية والكيميائية . ويؤدي ذلك الى ملاحظة الابتعاد عن قيمة التركيز الحقيقي .

أما في محاليل الإلكتروليتات مثل NaCl في الماء ، فتكون التفاعلات ذات تأثير اكبر ، لأنها تشمل الشحنات الألكتروليتية . وتنضم هذه التفاعلات ، التجاذب بين الأيونات مختلفة الشحنة ، وبين الأيونات وجزيئات المذيب ، وبين جزيئات المذيب مع بعضها بعضاً ، والتنافر بين الأيونات متشابهة الشحنة .

ونتيجة لهذه الأنواع المختلفة من التفاعلات ، يمكن أن يكون عدد أيونات أو جزيئات المذاب التي تؤثر على خاصية معينة للمحلول ، مختلفة عما أضيف أصلاً . وبذلك ، تكون التركيزات المثالية هي الأنواع المذكورة سابقاً (ج ، ع ... الخ) ونشير الى ما أضيف أصلاً . اما التركيز الحقيقي أو الفعال والذي يأخذ في الاعتبار هذه التفاعلات فيسمى الفعالية Activity .

تكون الفعالية متناسبة مع تركيز المذاب في معظم المحاليل متوسطة التركيز :

$$\frac{\text{الفعالية}}{a} \propto \frac{\text{التركيز}}{c} \quad (3-10)$$

حيث يعبر عن فعالية المذاب وتركيز المحلول بوحدات الجزيئية ، فإذا نصمت المعادلة ثابت تناسب تصبح :

$$\text{الفعالية} = \text{ثابت التناسب} \times \text{التركيز}$$

$$\gamma_c = a$$

حيث ثابت التناسب هو معامل الفعالية (Activity coefficient) ، وليس له وحدات .

ومن المهم ان ندرك انه في الطرق الوزنية وطرق المعايرة ، وفي معظم الطرق التحليلية الأخرى ، ما يُعَيَّن هو التركيز الجزيئي والتركيز التحليلي للمادة وليس الفعالية . لذلك ، فالمحلول المحضر بتخفيف ... ١٠٠ مول من HCl الى ١٠٠ لتر عند تحليله يكون تركيزه 10^{-4} ج H_3O^+ و 10^{-4} ج Cl^- . فمثلا يمكن معايرة أيون هيدرونيوم مع قاعدة قياسية ، ومعايرة أيون الكنوريد بمحلول $AgNO_3$ قياسي . وليس للأنواع المختلفة من التفاعلات والتنافرات ، رغم وجودهما ، تأثير قوي بدرجة كافية للتدخل في تفاعلات المعايرة .

ويجب ألا يستنتج مما سبق ، أن مفهوم الفعالية لا معنى له . فمن الممكن دائماً عند قياس خاصية فيزيائية معينة لمحللول ، أن تكون لقوى التجاذب أو التنافر بين الأيونات والجزيئات قيمة كافية لتؤثر على القياس . وعموماً يجب أن يؤخذ في الاعتبار ، إلى جانب تراكيزات المواد المذابة ، التفاعلات الكيميائية المتضمنة لهذه المواد . وتصبح مثلاً هذه التفاعلات أقل أهمية ، كلما أصبح المحلول أكثر تخفيفاً ، لأن جزيئات المادة المذابة تتباعد ، وبالتالي يقل تأثيرها على بعضها بعضاً .

pX . تواجه عادة ، في الكيمياء التحليلية ، الكثير من القيم العددية الصغيرة مثل ثوابت الإتزان ، والتركيزات الأيونية ، أو الجزيئية . والطريقة المريحة للتعبير عن هذه الأعداد الصغيرة هي باستعمال pX ، والتي تعرف :

$$\begin{aligned} pX &= -\log X \\ pX &= \log \frac{1}{X} = -\log X \end{aligned} \quad (3-12)$$

حيث X هي تركيز جزيئي أو ثابت اتزان . ولما كانت pX هي للوعاريضات بالقاعدة ١٠ ، فإن المعادلة (٣-١٢) يمكن أن نكتب :

$$\begin{aligned} 10^{-pX} &= X \\ X &= 10^{-pX} \end{aligned} \quad (3-13)$$

ولجميع الأعداد الأقل من ١ نمتاز قيم pX بكونها موجبة ، بينما قيم pX السالبة ، والتي تمثل أعداداً أكبر من ١ ، نادرًا ما تقابل .

وفد يكون أوسع استعمال لـ pX هو عندما تكون $X = [H_3O^+]$ ، وبذلك نأخذ الشكل

$$\begin{aligned} pH &= -\log [H_3O^+] \\ pH &= \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log [H_3O^+] \end{aligned} \quad (3-14)$$

حيث تعني الأقواس [] مولات / لتر . والتعريف الأكثر دقة يتضمن فعالية أيون الهيدروجين ، إلا أن القارن بين العلاقة (٣ - ١٤) وتلك المبينة على الفعالية طفيف جدا ، ولذلك يمكن استعمال هذه العلاقة لجميع الأغراض العملية والتطبيقات العامة تقريبا .

وبالتالي ، فإن pOH التي تبين تركيزا أيون الهيدروكسيل ، يمكن أن تستعمل :

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (3-15)$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log [OH^-]$$

فلذا تعبرت قيمة تركيز H_3O^+ أو تركيز OH^- عشر مرات ، تتغير قيمة pH (أو pOH) بوحدة واحدة ، وبمجموع pH و pOH لنفس المحلول يساوي ١٤ ، أو :

$$pH + pOH = 14 \quad (3-16)$$

العبارة الحجمي . يعرف العبارة الحجمي Titer لمحلول ، بأنه وزن المادة النقية التي تكفي كيميائيا ، أو تتفاعل مع حجم ثابت من المحلول (عادة ١ مل) . وسبق قدم مثال للحساب باستعمال العبارة الحجمي . في المثال (٣ - ٨) في هذا الفصل .

أجزاء في الألف وأجزاء في المليون . يمكن التعبير أيضاً عن النسبة المئوية للتركيز على أساس وزن في وزن كأجزاء في الألف (ppm) Parts per thousand ، أو أجزاء في المليون (ppm) Parts per million . فالتعبير بوحدة الوزن يكون الجزء في الألف هو مليجرام في الجرام (مجم / جم) (mg/g) ، بينما الجزء في المليون هو مليجرام في الكيلوجرام (مجم / كجم) (mg/kg) ، أو ميكروجرام في الجرام (ميكروجم / جم) (μg/g) . فعنلا ، جزء في الألف من نحاس في سبيكة يعني أن السبيكة تحتوي على جزء واحد بالوزن في ١٠٠٠ جزء بالوزن من السبيكة . فلو كانت جزءاً في المليون لكان ذلك يعني جزءاً واحداً من Cu في مليون جزء بالوزن من السبيكة .

يجب التعامل مع المحاليل بالطريقة نفسها . لذلك ، فالمحلول الذي تركيزه جزء في المليون نحاس ، يحتوي على جزء Cu بالوزن في مليون جزء بالوزن من محلول العينة . ولذا كانت الأجزاء في المليون تستعمل للتعبير عن تركيز المقادير الضئيلة ، في محاليل مخففة ، فإن استعمال مليجرامات في الكيلوجرام يعتبر تقريبا جيدا ، مساويا للمليجرامات في اللتر .

Calculations

الحسابات

حسابات مبنية على الجزيئية . يمكن التعامل مع الحسابات في الطرق التحليلية ، باستخدام تعبيرات مبنية على المولات . والمحاليل الجزيئية . ولأجراء حسابات بهذه الطريقة ، يجب معرفة حساب كميات المواد في التفاعل . والمعادلات المقبنة هي :

$$ج = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (بالتر)}} \quad (١٧ - ٣)$$

$$ج \text{ او } = \frac{\text{عدد مل مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \quad (١٨ - ٣)$$

ويمكن حساب عدد المولات او الملى مولات بواسطة العلاقة :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرام (جم)}}{\text{الوزن الصيغي (جم / مول)}} \quad (١٩ - ٣)$$

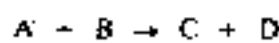
$$\text{عدد الملى مولات} = \frac{\text{وزن المذاب بالملى جرام (بجم)}}{\text{الوزن الصيغي (بجم / مى مول)}} \quad (٢٠ - ٣)$$

وبذلك .

$$\text{عدد مولات المذاب} = ج (\text{مول / لتر}) \times \text{الحجم (لتر)} \quad (٢١ - ٣)$$

$$\text{وعدد مى مولات المذاب} = ج (\text{ملى مول / مل}) \times \text{الحجم (مل)} \quad (٢٢ - ٣)$$

لهي تفاعل محدد مثل :



يكون الحساب مباشرا حيث A و B تتفاعلان على اساس نسبة مول الى مول . اي ان :

$$ج (\text{مول / لتر}) \times \text{حجم المحلول A بالتر} = ج (\text{مول / لتر}) \times \text{حجم المحلول B بالتر} \quad (٢٤ - ٣)$$

وج. (ملي مول/مل) $\times$ حجم المحلول A بالمليتر = ج. (ملي مول/مل) $\times$ حجم المحلول B بالملي لتر (٢٥-٣)
 مما يفرر أنه عند النقطة التي تتحد عندها كميات متكافئة في التفاعل يكون :

$$(٢٦-٣) \quad \text{عدد مولات A} = \text{عدد مولات B}$$

$$(٢٧-٣) \quad \text{وعدد ملي مولات A} = \text{عدد ملي مولات B}$$

وعند دمج المعادلتين (٢٠-٣) و (٢٢-٣) ينتج .

وزن A

$$= \frac{\text{حجم المحلول B بالمليتر} \times \text{ج. (ملي مول/مل)}}{\text{الوزن الصيفي للمادة A (مجم/ملي مول)}}$$

وزن B (مجم)

$$(٢٨-٣) \quad =$$

الوزن الصيفي للمادة B (مجم/ملي مول)

$$(٢٩-٣) \quad \text{وزن A (ملي جم)} = \text{حجم B (مل)} \times \text{ج. الوزن الصيفي A}$$

فإذا كانت A تثل جزءا من العينة يمكن حساب %A في العينة بناء على وزن العينة المأخوذ :

$$(٣٠-٣) \quad \%A = \frac{\text{وزن A (مجم)}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \times ١٠٠$$

وبالتالي ، يمكن دمج المعادلتين (٢٩-٣) و (٣٠-٣) لتعطي :

$$(٣١-٣) \quad \%A = \frac{\text{حجم B (مل)} \times \text{ج. (ملي مول/مل)} \times \frac{\text{الوزن الصيفي للمادة A (مجم/ملي مول)}}{\text{وزن العينة (ملي جرام)}}}{100}$$

إلا أن العديد من التفاعلات لا يحدث على أساس العلاقة ١ : ١ لذلك ، يجب تطوير المعادلات السابقة ، بحيث تأخذ في الاعتبار ، نسبة مولات المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل المحدد . فإذا فرضنا ، أن التفاعل (٢٣-٣) يأخذ الصيغة العامة .



حيث a مولات (او ملي مولات) المادة A المتفاعلة مع b مولات (او ملي مولات) المادة B . فالتعبير (٢٦ - ٣) يجب أن يطور ليبراعي النسبة المولية التي تربط A و B في التفاعل الموزون . وذلك ، فان :

$$\text{عدد مولات A} = \text{عدد مولات B} \times \frac{a}{b} \quad (٢٣ - ٣)$$

حيث % هي النسبة المولارية ، A هي العينة التي تُحلَّل (Analyte) و B هي المائدة المُعايرة (Titrant) او المادة المتفاعلة المعلومة التركيز . وكذلك يمكن كتابة العلاقة :

$$\text{عدد ملي مولات A} = \text{عدد ملي مولات B} \times \frac{a}{b} \quad (٢٤ - ٣)$$

وبالتعويض بالمعادلتين (٢٠ - ٣) و (٢٢ - ٣) في المعادلة (٢٤ - ٣) :

$$\text{وزن A (مجم)} = \frac{\text{مل B} \times \text{ج B} \times \frac{a}{b}}{\text{الوزن الصيغي A}} \quad (٢٥ - ٣)$$

$$\text{وزن A (مجم)} = \text{مل B} \times \text{ج B} \times \frac{a}{b} \times \frac{\text{الوزن الصيغي للمادة A}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \quad (٢٦ - ٣)$$

وللنسبة المئوية (A %) يكون التعبير :

$$A \% = 100 \times \frac{\text{مل B} \times \text{ج B} \times \left(\frac{a}{b} \right) \times \left(\frac{\text{ملي مول}}{\text{مل}} \right) \times \frac{\text{الوزن الصيغي للمادة A (مجم)}}{\text{وزن العينة (مجم)}}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \quad (٢٧ - ٣)$$

وفيما يلي العديد من الأمثلة ، التي توضح استعمال هذه المعادلات ، وتُصور حسابات نموذجية في التحليل الكمي . وحيث أن الأمثلة تتعامل مع تركيزات تحليلية ، فسيستبدل الرمز المولاري (الجزئية) بالصيغية (ص) . و هذا لا يغير إطلاقاً من التعبيرات المشتقة :

المثال ٣ - ١ . كم عدد مليمترات محلول ٠.٥١٠٠ ص HCl ، اللازم استعمالها لتحضير ٦٠٠ مل من محلول HCl ، تركيزه ٠.١٠٠ ص ؟

$$\text{ص الأصلية} \times \text{مل الأصلية} = \text{ص الممتدة} \times \text{مل النهائي}$$

$$٠.٥١٠٠ \text{ ص} \times \text{مل} / \text{مل} = \text{مل} \times \text{مل} / \text{مل} = ٠.١٠٠ \text{ ص} \times \text{مل} / \text{مل} \times ٦٠٠ \text{ مل}$$

$$\text{مل} = ١١.٧٦ \text{ مل}$$

لذلك ، يجب تخفيف ١١.٧٦ مل من محلول HCl ٠.٥١٠٠ ص ، الى حجم كلي مقداره ٦٠٠ مل للحصول على تركيز ٠.١٠٠ ص .

المثال ٣ - ٢ . احسب صيغة محلول HCl ، الذي وزنه النوعي يساوي ١.١٨٨ ، ويحتوي على ٣٧.٥٠٪ HCl بالوزن .

$$\text{جم HCl} / \text{مل من المحلول} = \text{الوزن النوعي} \times \text{الكثافة} \times \text{HCl} \%$$

$$= ١.١٨٨ \times ١.٠٠ \text{ جم} / \text{مل} \times ٣٧.٥٠ = ٠.٤٤٥٥ \text{ جم} / \text{مل}$$

$$\text{وزن HCl (جم)} = \frac{\text{عدد مولات HCl}}{\text{الوزن الصيغي HCl (جم / مول)}}$$

$$= \frac{٠.٤٤٥٥ \text{ جم} / \text{مل}}{٣٦.٤٧ \text{ جم} / \text{مول}} = ٠.١٢٢٢٢ \text{ مول} / \text{مل} \times ١٠٠٠ \text{ مل} / \text{لتر} = ١٢٢.٢٢ \text{ ص}$$

المثال ٣ - ٣ . احسب تركيز Na^+ بالجرام / لتر ، لمحلول خضر بخلط ٠.١٠٠ مل من محلول ٠.١٢٠٠ ص NaCl ، و ٢٠.٠٠ مل من محلول ٠.٥٠٠ ص NaOH . افترض ان الحجم جمعي Additive .

$$\text{مل NaCl} \times \text{ص NaCl} = \text{عدد مل مولات Na}^+$$

$$١٠٠.٠ \text{ مل} \times ٠.١٢٠٠ \text{ ص} = \text{مل} / \text{مول} \times ١٢.٠٠ \text{ مل} / \text{مول}$$

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{عدد مل مولات Na}^+$$

$$٢٠٠٠ \text{ مل} \times ٠.٥٥٠ \text{ مل مول / مل} = ١٠٠٠ \text{ مل مول } \text{Na}^+$$

$$\text{عدد ملي مولات } \text{Na}^+ \text{ الكلي} = ٢٢٠٠$$

$$\text{الحجم الكلي} = ٣٠٠٠ \text{ مل}$$

$$٢٢٠٠ \text{ مل مول}$$

$$= \frac{٧٣٣٣ \text{ مل مول } \text{Na}^+ / \text{لتر}}{٣٠٠٠ \text{ لتر}}$$

$$٠.٧٣٣٣ \text{ لتر}$$

$$١ \text{ ملي مول } \text{Na}^+ = ٠.٢٢٩٩ \text{ جم}$$

$$\text{جم } \text{Na}^+ / \text{لتر} = ٧٣٣٣ \text{ ملي مول / لتر} \times ٠.٢٢٩٩ \text{ جم / ملي مول} = ١٦٨٦ \text{ جم / لتر}$$

المثال ٣-٤ . احسب حجم محلول ٠.٢٥٠٠ ص HCl ، اللازم لعمل ٥٠٠ مل بالضغط من محلول ٠.٨٠٠٠ ص HCl .

ص HCl .

$$\text{مل } \text{HCl} \times \text{ص } \text{HCl} = \text{عدد ملي مولات HCl}$$

$$٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٨٠٠٠ \text{ ص} = ٤٠٠٠ \text{ ملي مول HCl}$$

$$\text{مل } \text{HCl} = \frac{\text{ملي مولات HCl}}{\text{ص (ملي مول) HCl} / \text{مل}}$$

$$\text{مل } \text{HCl} = \frac{٤٠٠٠ \text{ ملي مول}}{٠.٢٥٠٠ \text{ ص (ملي مول) / مل}} = ١٦٠٠ \text{ مل}$$

١٦٠٠ مل من ٠.٢٥٠٠ ص تخفف الى ٥٠٠ مل لتعطي محلول حامض HCl ٠.٨٠٠٠ ص HCl .

المثال ٣-٥ . كم عدد جرامات NaOH ، التي يجب وزنها ، لعمل ١٠٠٠ لتر من محلول NaOH ١ ص تقريباً .

تقريباً .

$$١٠٠٠ \text{ مل} \times \frac{١ \text{ ص ملي مول}}{\text{مل}} = ١٠٠ \text{ ملي مول من هيدروكسيد الصوديوم في المحلول}$$

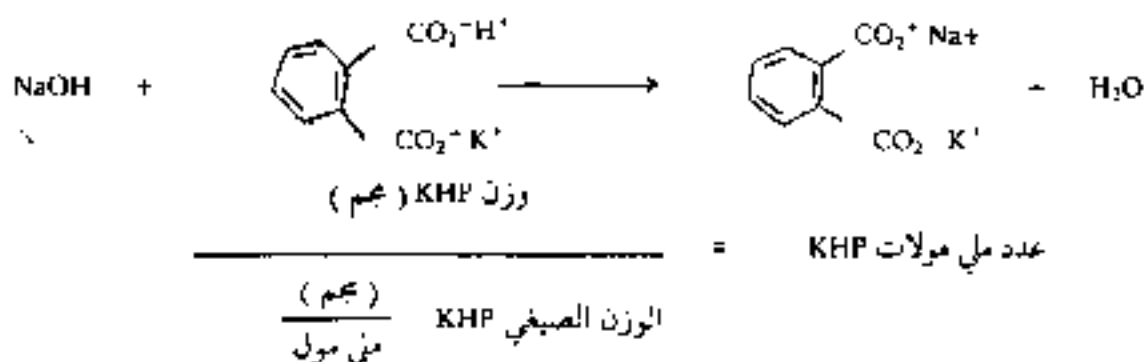
وزن هيدروكسيد الصوديوم (حجم)

$$\text{عدد ملي مولات NaOH} = \frac{\text{الوزن الصافي لهيدروكسيد الصوديوم (حجم)}}{\text{ملي مول}}$$

$$\text{وزن هيدروكسيد الصوديوم (حجم)} = \frac{\text{حجم}}{40.00} \times 100 \text{ ملي مول}$$

وزن هيدروكسيد الصوديوم = 1000 حجم او 100 جم

المثال ٣ - ٦ . ما هي صيغة محلول هيدروكسيد صوديوم ، إذا احتجنا حجم يعادل ٢٦٤٥ مل منه لتتفاعل تفاعلات تاما مع ٠٥٦٤٤ جم من فثالات البوتاسيوم الهيدروجيني النقي (KHP ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (الوزن الجزيئي = ٢٠٤٢٢ جم) ، في المحلول ؟



$$\frac{0.5644 \text{ جم}}{204.22 \text{ حجم / ملي مول}} = \text{عدد ملي مولات KHP}$$

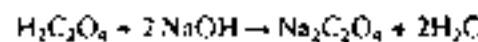
عدد ملي مولات KHP = ٢٧٦٤ ملي مول

وحيث ان التفاعل يتم على اساس نسبة ١ مول : ١ مول ، لذا ، يمكن القول بأنه عند النقطة التي تتفاعل عندها كميات متكافئة -

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات KHP} &= \text{عدد ملي مولات NaOH} \\ \text{مل NaOH} \times N_{\text{NaOH}} &= \text{عدد ملي مولات KHP} = \text{عدد ملي مولات NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 29.45 \text{ مل} \times N_{\text{NaOH}} &= 29.94 \text{ مل} \times \text{مول} \\ N_{\text{NaOH}} &= 0.1045 \text{ ص} \end{aligned}$$

المثال ٣-٧ . ما هي النسبة المئوية لثقلية لثقلية حامض الاكساليك ، اذا تعادلت ١.٦٨٣ جم منه في المحلول تماماً مع ٣٤.٦٥ مل من محلول هيدروكسيد صوديوم ٠.١٠٤٥ ص .



$$\text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{عدد ملي مولات NaOH} \times \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \text{مل NaOH} \times N_{\text{NaOH}} \times \frac{1}{2} \\ \text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 34.65 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ ص} \times \frac{1}{2} = 1.811 \text{ مل مول} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم)} &= \frac{\text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{الوزن الصبغي H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم / مل مول)}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم)} &= \frac{1.811 \text{ مل مول}}{90.04 \text{ جم / مل مول}} \end{aligned}$$

$$\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 163.0 \text{ جم (1.630 جم)}$$

$$\% \text{ النقاوة} = \frac{\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم) الموجود}}{\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم) المأخوذ}} \times 100$$

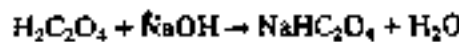
$$\% \text{ النقاوة} = \frac{100 \times \text{جم } 0.1631}{0.1683} = 96.85\%$$

وبطريقة أخرى .

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\text{مل N}_{\text{NaOH}} \times \text{ص N}_{\text{NaOH}} \times \text{الوزن الصبغي } 100 \times \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{وزن العينة (مجم)}}$$

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{34.65 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ ص/مل} \times 90.04 \text{ مجم/مل مول} \times 100}{0.1683 \text{ مجم}}$$

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 96.85\%$$



لوكان التفاعل :

لكانت العمليات الحسابية أبسط ، لأن الحامض والقاعدة هنا يتفاعلان على أساس نسبة ١ : ١ . وبذلك تكون نسبة التفاعل (النسبة بين المواد المتفاعلة) Reaction ratio تساوي ١ . وتكون النسبة المثيرة للنقاوة ايضا 96.85% لعينة $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، لأن حجم محلول القاعدة اللازم للتفاعل ، طبقا لهذه المعادلة ، يساوي 17.33 مل .

وكثيراً ما يتم التعامل مع العيار الحجمي ، والأجزاء في المليون في التحاليل الروتينية وتحليل المقادير الضئيلة . وتصور الأمثلة ٣ - ٨ الى ٣ - ١٢ استعمال وحدات التركيز هذه في الحسابات .

المثال ٣ - ٨ . عبر عن تركيز المحلول القياسي لهيدروكسيد الصوديوم في المثال ٣ - ٦ بالعيار الحجمي بالنسبة للمادة KHP .

$$\text{ص N}_{\text{NaOH}} = 0.1045 \text{ ص ، و } \frac{\text{مجم KHP}}{\text{مل N}_{\text{NaOH}}} = \text{العيار الحجمي}$$

في النقطة التي يتفاعل عندها كميات متكافئة تكون

$$\text{مل مولات NaOH} = \text{مل مولات KHP}$$

$$\frac{\text{KHP حجم}}{\text{الوزن الصيغي KHP}} = \text{ص. NaOH} \times \text{مل NaOH}$$

$$\frac{\text{KHP حجم}}{\text{مل NaOH}} = \text{الوزن الصيغي KHP} \times \text{ص. NaOH}$$

$$\frac{\text{مل جم KHP}}{\text{مل NaOH}} = \frac{20.62 \text{ حجم}}{\text{مل مول}} \times \frac{0.1045 \text{ مل مول}}{\text{جم}} = 21.34 \text{ حجم / مل NaOH}$$

المثال ٣ - ٩ . عينة غير نقية من KHP تزن ٥.٥٠٠ جم ، تمت معايرتها حتى نقطة نهاية التفاعل بـ ١٠.٠ مل من محلول ١٠.٤٥ ص NaOH . استعمل الأرقام المعطاة في المثال (٣ - ٨) لحساب نسبة (%) KHP في العينة .

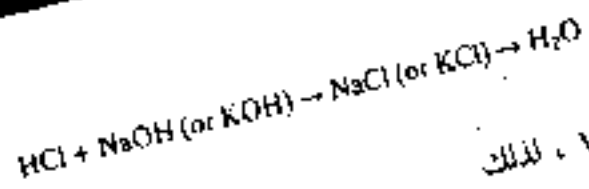
$$\text{عدد ملي جرامات KHP} = \text{العبارة الحجمي} \left(\frac{\text{KHP حجم}}{\text{مل NaOH}} \right) \times \text{مل NaOH}$$

$$\text{عدد ملي جرامات KHP} = \frac{21.34 \text{ حجم KHP}}{\text{مل NaOH}} \times 10.0 \text{ مل NaOH}$$

$$= 213.6 \text{ حجم}$$

$$\% \text{ KHP} = 100 \times \frac{213.6 \text{ حجم}}{500.0 \text{ حجم}} = 42.72\%$$

المثال ٣ - ١٠ . أُضيف ٥.٠٠ مل من محلول ١٢.٠ ص HCl إلى ٤.٠٠ مل من محلول KOH ، ثم عوبرت الزيادة من الحمض بإضافة ٢٣.٥٠ من محلول ٩.٩١ ص NaOH . احسب صيغة محلول KOH .



نسبة التفاعل للتفاعلين = ١ ، لذلك

مل $\text{HCl} \times \text{ص} \text{HCl} = \text{عدد ملي مولات HCl (المضافة)}$

مل $\text{HCl} \times \text{ص} \text{HCl} = ٥٠٠٠ \times ١٢٠٠ \text{ ص} = ٦٠٠٠ \text{ ملي مول}$

مل $\text{NaOH} \times \text{ص} \text{NaOH} = \text{عدد ملي مولات NaOH (التفاعلة في المعايرة)}$

مل $\text{NaOH} \times \text{ص} \text{NaOH} = ٢٣٥٠ \times ٠٠٩٩١٠ \text{ ص} = ٢٣٢٩ \text{ ملي مول}$

عدد ملي مولات $\text{KOH} = \text{عدد ملي مولات HCl} - \text{عدد ملي مولات NaOH}$

عدد ملي مولات $\text{KOH} = ٦٠٠٠ \text{ ملي مول} - ٢٣٢٩ \text{ ملي مول}$

$$\frac{\text{عدد ملي مولات KOH}}{\text{مل KOH}} = \left(\frac{\text{ملي مول}}{\text{ص}} \right) \text{ KOH}$$

$$\text{ص KOH} = \frac{٣٦٧١ \text{ ملي مول}}{٤٠٠ \text{ مل}} = ٠٠٩١٧٨ \text{ ص}$$

المثال ٣-١١ . احسب تركيز محلول NaOH ص NaOH ، مصراً عنه بالأجزاء في المليون (ppm) .

$$\frac{\text{مجم NaOH}}{\text{لتر}} = \frac{\text{مجم NaOH}}{١٠٠٠ \text{ مل محلول}} = \text{الجزء في المليون (ppm)}$$

$$\frac{\text{مجم NaOH}}{\text{لتر}} = \frac{\text{ص NaOH} \times \left(\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \right) \times \text{الوزن الصافي (جم)}}{\text{مجم ١٠٠٠}} \times$$

$$\frac{\text{مجم 1000}}{\text{جم}} \times \frac{\text{مجم 2 جم}}{\text{مول}} \times \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times 1000 = \frac{\text{مجم NaOH}}{\text{لتر}}$$

لتر

$4000 \text{ mg/l} = 4000 \text{ جزء في المليون}$

4000 ppm (الاجزاء بالمليون) في

احسب تركيز أيونات Hg^{2+} و NO_3^- معبرا عنه بالجسيم/مل و

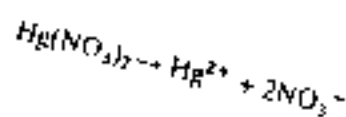
المثال ٣- ١٢ . احسب تركيز أيونات $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه $15 \times 10^{-4} \text{ ص}$.

محلول

$2.0 \text{ جم} = 15 \times 10^{-4} \times 334$

لتر

$$30.9 \times 10^3 \text{ لتر} = \frac{30.9 \times 10^3 \text{ لتر}}{1000 \text{ لتر/م}^3} \times \frac{1000 \text{ م}^3}{1 \text{ كم}^3} \times \frac{1 \text{ كم}^3}{10^9 \text{ م}^3} = 30.9 \times 10^{-6} \text{ كم}^3$$



$$\frac{\text{جرم}}{\text{لتر}} \times 100 \text{ ml} = 2 \times \frac{\text{جرم}}{\text{مول}} \times 100 \text{ ml} \times \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times 100 \text{ ml}$$

$$10^{-10} \times 10 = \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} \times 1000 = \frac{\text{مل}}{\text{لتر}} = 10 \text{ مجم / لتر}$$

$$10 \text{ ppm} = 10 \text{ جزء في المليون (جزء في المليون)}$$

احسابات المبنية على العياريّة . انه لمر المتبد تعرف العياريّة مرة اخرى لانه يمكن ايضا حساب التفاعلات المحددة في المحاليل بهذه الطريقة . والمعادلات المفيدة هي :

$$ع = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad (3-38)$$

$$N = \frac{\text{eq of solute}}{\text{liter}}$$

$$ع = \frac{\text{عدد مل مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \quad (3-39)$$

$$N = \frac{\text{ml Eq of solute}}{\text{ml}}$$

ويمكن اعادة كتابة هذه المعادلات بالصيغة :

$$ع \left(\frac{\text{مكافئ}}{\text{لتر}} \right) \times \text{الحجم (لتر)} = \text{عدد مكافئات المذاب} \quad (3-40)$$

$$N (\text{eq/liter}) \times \text{liters} = \text{number of equivalents of solute}$$

$$\text{ع} \left(\frac{\text{ملي مكافئ}}{\text{ملي}} \right) \times \text{الحجم (ملي)} = \text{عدد ملي مكافئات المذاب} \quad (٤١-٣)$$

$$N (\text{m Eq/ml}) \times \text{ml} = \text{number of milliequivalents of solute}$$

ففي تفاعل محدد ، مثل : $A + B \rightarrow C + D$

يتفاعل مكافئ واحد من المادة المتفاعلة A تفاعلاً تاماً مع مكافئ واحد من المادة B ، أو ثمان مكافئات من المادة A مع ثمان مكافئات من المادة A ، وهكذا . وسيضمن التفاعل دائماً عدداً متساوياً من المكافئات ، حتى في حالة وجود أحد المواد المتفاعلة بكمية زائدة . ويمكن حساب عدد مكافئات أو ملي مكافئات المذاب A ، في محلول معلوم التركيز ، بوحدة العيارية ، بواسطة المعادلتين (٤٠ - ٣) ، أو (٤١ - ٣) ، شريطة معرفة حجم المحلول . وكذلك بالنسبة للمادة B . وإذا اعطى التفاعل وقتاً كافياً فستفاعل A و B على أساس نسبة مكافئ إلى مكافئ ، ولذلك يمكن كتابة المعادلة (٤٣ - ٣) :

$$\begin{aligned} \text{حجم A (بالتر)} \times \text{عيارية A} &= \text{حجم B (بالتر)} \times \text{عيارية B} \\ \text{Liter}_A \times N_A &= \text{Liter}_B \times N_B \end{aligned} \quad (٤٣-٣)$$

وهذه المعادلة تقرر ان :

$$\text{عدد مكافئات A} = \text{عدد مكافئات B} \quad (٤٤-٣)$$

$$\text{number of eq A} = \text{number of eq B}$$

وذلك عند نقطة التكافؤ ، وبطريقة أخرى ، يمكن كتابة ما يلي .

$$\text{حجم A (ملي)} \times \text{عيارية A} = \text{حجم B (ملي)} \times \text{عيارية B} \quad (٤٥-٣)$$

$$\text{ml}_A \times N_A = \text{ml}_B \times N_B$$

عدد ملي مكافئات A = عدد ملي مكافئات B

(٤٦-٣)

$$\text{number of mEq A} = \text{number of mEq B}$$

ويمكن حساب عدد ملي مكافئات A (أو B) إذا عرف وزنها ووزنها الملي مكافئ . ولتحديد الوزن الملي مكافئ ، يجب معرفة التفاعل الحادث بين A و B بالضبط ، والمعادلة التي تستعمل لهذا الغرض :

وزن A (جم)

$$\frac{\text{وزن A (جم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ (مل مكافئ)}} = \text{عدد ملي مكافئات A}$$

(٤٧-٣)

الوزن الملي مكافئ (مل مكافئ)

$$\text{mEq A} = \frac{\text{Wt of A (mg)}}{\text{mEq Wt (mg/mEq)}}$$

أو ، إذا كان المطلوب هو حساب عدد المكافئات :

وزن A (جم)

$$\frac{\text{وزن A (جم)}}{\text{الوزن المكافئ (مل مكافئ)}} = \text{عدد مكافئات A}$$

(٤٨-٣)

الوزن المكافئ (مل مكافئ)

$$\text{eq A} = \frac{\text{Wt of A (g)}}{\text{eq Wt (g/eq)}}$$

ولحساب الوزن الملي مكافئ للمادة A ، تستعمل المعادلتان (٤٦-٣) و (٤٧-٣) . ويمكن دمج المعادلتين (٤٧-٣) و (٤٨-٣) لتعطي :

$$(3-49) \quad \frac{\text{وزن B (جم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ B}} = \text{حجم B (مل)} \times \text{ع B} = \frac{\text{وزن A (جم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ A (جم / ملي مكافئ)}} \quad \text{(حجم / ملي مكافئ)}$$

و

$$(3-50) \quad \text{وزن A (جم)} = \text{مل B} \times \text{ع B} \times \text{الوزن الملي مكافئ A}$$

ولحساب النسبة المئوية للمادة A في العينة ، نوزن كمية منها ، وبعد إجراء الخطوات التجريبية المناسبة بالتفاعلات المناسبة وعمل القياسات الدقيقة اللازمة ، يمكن حساب وزن A . لذلك

$$(3-51) \quad \%A = \frac{\text{وزن A (جم)}}{\text{وزن العينة (جم)}} \times 100$$

$$\%A = \frac{W_i \text{ of A (mg)} \times 100}{w_i \text{ of sample (mg)}}$$

او بدمج المعادلتين (3-50) و (3-51) ، نحصل عن المعادلة (3-52) .

$$(3-52) \quad \%A = \frac{\text{مل B} \times \text{ع B} \times \left(\frac{\text{ملي مكافئ}}{\text{مل}} \right) \times \text{الوزن الملي مكافئ A} \times \left(\frac{\text{جم}}{\text{ملي مكافئ}} \right) \times 100}{\text{وزن العينة (ملي جم)}}$$

يعتبر اكثر الاجزاء أهمية هو تعيين الوزن المكافئ الصحيح . ولذا السبب ، فانه من المهم معرفة نوع التفاعل الحادث ، وقياس المواد المشتركة . وفيما يلي العديد من الأمثلة التي تصور الحسابات ، وهذه الأمثلة ، هي نفسها ، مثل الأمثلة 3-5 إلى 3-7 ، فيها عدا ان العيارية هي المستعملة .

المثال ٣ - ١٣. احسب عدد حرامات NaOH التي يجب وزنها لعمل ١٠٠٠ لتر من محلول ٠.١ ع تقريبا .

١٠٠٠ مل $\times$ ٠.١ ع = ١٠٠ ملي مكافئ من هيدروكسيد الصوديوم في المحلول

وزن هيدروكسيد الصوديوم (جم)

$$\frac{\text{وزن هيدروكسيد الصوديوم (جم)}}{\text{الوزن الملي المكافئ، هيدروكسيد الصوديوم (جم / ملي مكافئ)}} = ١٠٠ \text{ ملي مكافئ NaOH}$$

الوزن الملي المكافئ، هيدروكسيد الصوديوم (جم / ملي مكافئ)

ونفترض أن NaOH تستعمل في تفاعل حامض مع قاعدة ، لذلك ، يحتوي الجزيء على OH واحدة قابلة للإحلال .

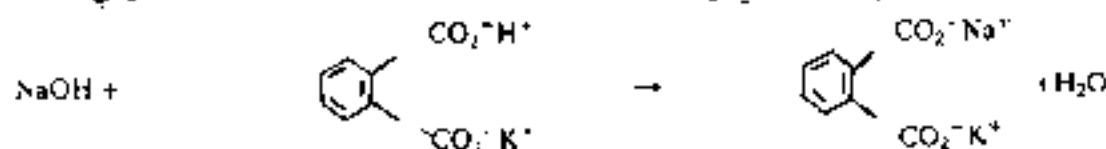
٤٠٠ جم / مول

$$\frac{\text{الوزن الملي مكافئ، هيدروكسيد الصوديوم}}{\text{١ مكافئ / مول} \times ١٠٠٠ \text{ ملي مكافئ / المكافئ}} = \text{وزن هيدروكسيد الصوديوم}$$

وزن هيدروكسيد الصوديوم = ١٠٠ ملي مكافئ $\times$ ٤٠٠ جم / ملي مكافئ = ٤٠٠ جم

أي أن ٤٠٠ جم من هيدروكسيد الصوديوم تخفف إلى لتر واحد من المحلول .

المثال ٣ - ١٤ . ما هي عبارة محلول NaOH ، إذا لزم ٢٦.٤٥ مل منه ، لتتفاعل تفاعلا تاما مع ٠.٥٦٤٤ جم من فثالات البوتاسيوم الهيدروجيني في المحلول (KHP وصيغتها $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ، ووزنها الجزيئي ٢٠٤.٢) ؟



$$\frac{\text{وزن KHP}}{\text{عدد ملي مكافئات KHP}} = \frac{\text{الوزن الملي المكافئ، للمادة KHP}}{\text{عدد ملي مكافئات KHP}}$$

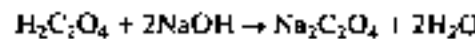
$$\frac{٠.٥٦٤٤ \text{ جم} \times ١٠٠٠ \text{ مجم / جم}}{٢٠٤.٢ \text{ مجم / ملي مكافئ}} = \frac{٢٧.٦٤ \text{ ملي مكافئ}}{\text{عدد ملي مكافئات KHP}}$$

عدد ملي مكافئات KHP = عدد ملي مكافئات NaOH (عند نقطة التكافؤ)
 ملي NaOH × غ NaOH = عدد ملي مكافئات NaOH = عدد ملي مكافئات KHP

$$26.45 \text{ مل} \times \text{غ NaOH} (\text{ملي مكافئ/مل}) = 27.64 \text{ ملي مكافئ}$$

$$\text{غ NaOH} (\text{ملي مكافئ/مل}) = 0.1045 \text{ غ}$$

المثال ٣ - ١٥ . ما هي النسبة المئوية لتقوية حامض الاكساليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) وزنه الجزيئي = 90.04) ، إذا تعادلت 0.1683 جم منه في المحلول تمامًا ، بالتفاعل مع 34.65 مل من محلول 0.1045 غ هيدروكسيد صوديوم ؟



عدد ملي مكافئات NaOH = عدد ملي مكافئات $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ = ملي NaOH × غ NaOH

$$\text{عدد ملي مكافئات } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 34.65 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ غ}$$

$$\text{عدد ملي مكافئات } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3.621 \text{ ملي مكافئ}$$

الوزن الجزيئي $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (جم / مول)

$$\frac{\text{الوزن المولي مكافئ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{ملي مكافئ}} = \frac{\text{مكافئ}}{\text{مول}} \times 1000$$

$$\frac{\text{الوزن المولي مكافئ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000 \times 2} = \frac{90.04}{2} \text{ (ذرتي هيدروجين قابلتين للاحلال)}$$

$$\text{الوزن المولي مكافئ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 45.02 \text{ جم / ملي مكافئ}$$

$$= 45.02 \text{ ملي جم / ملي مكافئ}$$

$$\frac{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم)}}{\text{النوزن الملي مكافئ، } H_2C_2O_4} = \text{عدد ملي مكافئات } H_2C_2O_4$$

$$= \frac{\text{وزن } H_2C_2O_4}{\text{جم / ملي مكافئ، } 0.04502 \times 3621 \text{ ملي مكافئ}}$$

$$\text{وزن } H_2C_2O_4 = 0.1630 \text{ جم}$$

$$\% \text{ للنقاوة} = \frac{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم) الذي وجد}}{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم) المأخوذ}} \times 100$$

$$\% \text{ للنقاوة} = \frac{100 \times 0.1630}{0.1683} = 96.85\%$$

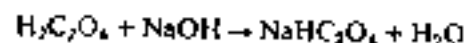
وبطريقة أخرى ،

$$100 \times \frac{\text{ملي مكافئ } NaOH \times \text{ملي مكافئ } H_2C_2O_4 \left(\frac{\text{مجم}}{\text{ملي مكافئ}} \right)}{\text{وزن العينة (مجم)}} = H_2C_2O_4\%$$

$$= \frac{3675 \text{ ملي} \times 0.1045 \times 0.04502 \text{ مجم / ملي مكافئ} \times 100}{0.1683 \text{ مجم}} = H_2C_2O_4\%$$

$$= 96.86\%$$

إذا كان التفاعل :



يكون الوزن الملي مكافئ للعامل $H_2C_2O_4$:

$$\frac{90.04 \text{ جم/مول}}{\text{الوزن الملي مكافئ } H_2C_2O_4} = \frac{1 \text{ مكافئ/مول} \times 1000 \text{ مل مكافئ/مكافئ}}{}$$

$$\text{الوزن الملي مكافئ } H_2C_2O_4 = 90.04 \text{ جم/ملي مكافئ}$$

لأن التفاعل يتضمن إحلال ذرة هيدروجين واحدة . وتبقى نقاوة $H_2C_2O_4$ ٩٦.٨٥٪ لأن حجم NaOH اللازم طبقاً لهذا التفاعل يساوي ١٧.٣٣ مل فقط .

المثال ٣- ١٦ . أذيب قرص وزنه ٢.٢١٢ جم ، ثم تمت معايرة المحلول الحامض الناتج بإضافة ٢٤.١٢ مل من محلول ٠.١١٠٩ ص NaOH . احسب عدد ملي مكافئات الحامض و ٪ H^+ ، في القرص الواحد .

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{عدد ملي مكافئات NaOH}$$

$$\begin{aligned} 24.12 \text{ مل} \times 0.1109 \text{ ص} &= 2.675 \text{ مل مكافئ} \\ \text{عدد ملي مكافئات NaOH} &= \text{عدد ملي مكافئات الحامض} \\ 2.675 \text{ مل مكافئ/القرص} & \end{aligned}$$

$$\% H^+ = \frac{\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} \times \text{ملي مكافئ } H^+}{100 \times \text{وزن العينة (جم)}}$$

$$\% H^+ = \frac{24.12 \text{ مل} \times 0.1109 \text{ ص} \times 1000 \text{ جم/ملي مكافئ}}{100 \times 2.212 \text{ جم}}$$

$$= 12.2\%$$

استعمال حسابات الجزئية والعيارية .

سيستعمل مفهوم الجزئية في جميع الأمثلة والمناقشات خلال بقية هذا الكتاب . فالكيمياء التحليلية الآن في مرحلة انتقال يتم خلالها تدريجياً إسقاط كلمات « العيارية » و « التكافؤ » من الاصطلاحات المستعملة . وأحد الأسباب الهامة

لذلك ، هو أن العلاقات الأساسية ، والحسابات في دراسة الاتزان ، وحركيات التفاعل ، جميعها مبنية على استعمال المولات واخرية والصيغة .

وانه لمن المهم ، طبعا ، فهم العيارية والتكافؤ لانها يستعملان حتى الآن . فمثلا ، يستخدم مفهوم المكافئات في قياسات المقاومة ، وفي قانون فاراداي لتحليل الكهربي . كذلك ، لا يزال من المعتاد تسجيل العديد من النتائج الكمية لتحاليل المخبرية الطبية والتحاليل الصناعية ، وخصوصا في تحاليل الأحماض والقواعد ، على شكل مكافئات وملي مكافئات .

المقاييس Standards

انه لمن المهم جدا تثبيت معيار او نقطة مرجع لأي نوع من القياسات . فقياس الخواص الفيزيائية يكون المعيار الاساسي او النقطة المرجع النهائية عبارة عن وحدة قياس معرفة بدقة بالغة . وفي الكيمياء قد تكون المادة المحققة النقاوة مقبلا اساسيا (Primary standard) . ويعطى الجدول (٣ - ٥) أمثلة لأوصاف معايير اساسية لوحدات استعملت لقياس الكتلة ، والطول والوقت ، وطول الموجة .

ولما كانت المقاييس الرئيسية غير متوفرة دائما ، لذلك تستعمل مراجع اخرى فورنت بالمادة التي هي المرجع الاصيل ، أو تحقق تقريبا متطلبات المقياس الرئيسي . وتسمى هذه المواد بالمقاييس الثانوية Secondary standards .

وقد تولت القيادة العديد من المجموعات العلمية الدولية بتأييد كامل من المجتمع العلمي لارساء مقاييس عالمية . ففي الولايات المتحدة ، يعتبر المكتب القومي للمعايير (National Bureau of Standards) مساهما هاما ، وخصوصا في تقديم مقاييس كيميائية .

تختلف متطلبات المقياس باختلاف الخاصية الكيميائية ، أو الفيزيائية المقاسة . فمثلا ، قد تكون المواد التالية مقاييس مناسبة لانواع معينة من القياسات ، بوليمر معروف وزنه الجزيئي او ربطه التشابكي ، او شبكة ذات قوة توتر معينة ، اوليفة Fiber معروفة المرونة . ومن الواضح أن تسمية مادة كمعيار قرار هام جدا .

الجدول ٣ - ٥ : مقاييس أساسية لخواص فيزيائية

الخاصة الفيزيائية الوحدة	تعريف الوحدة	
الكتلة	جرام	$\frac{1}{1000}$ من كمية المادة الموجودة في النموذج الاولي الدولي للكيلوجرام .
الطول	سنتيمتر	$\frac{1}{100}$ من طول النموذج الاولي الدولي للسنتر (ياريس) عند درجة صفر° م ، او ١٣٦٤١٣ ١٥٥٣ أضغاف طول موجة خط الكادميوم الاحمر في الهواء الجوي عند ضغط ٧٦٠ مم زئبق ودرجة حرارة ١٥° م .
الزمن	ثانية فلكية	$\frac{1}{315569259747}$ من السنة الاستوائية لعام ١٩٠٠ يناير الساعة الفلكية ١٢ . واليوم الفلكي بساوي ٨٦٤٠٠ ثانية فلكية .

طول الموجة أنجستروم ٦٤٣٨ر٤٦٩٦ أنجستروم ، وهي طول موجة الاشعاع الأحمر النقي من الكاديوم بالنسبة للمعتر (تم اتخاذ هذا التعريف عام ١٩٠٧) .

ونجدر الإشارة الى أن كلمة « معيار » كثيرا ما تستعمل بطريقة مختلفة عما كنا نتحدث عنه . « فالمعايير » نوضع للمحد الأعلى للكميات المسموح بها للملوثات اخواء الجوي ، او للشوائب في الطعام أو الدواء ، اوبغايا المبيدات الحشرية في المنتجات الزراعية . وقد تكون إحدى المشاكل المطروحة على الكيميائي التحليلي أن يعين ما اذا كان الناتج معين قد صنع بطريقة وفق « المعايير » الموضوعه لهذا النوع .

المقاييس الكيميائية . ان نجاح جميع الاساليب التحليلية مبني على اختيار « المادة المقياس » ، كمرجع يستعمل لتعير الاسلوب . لذا يجب البحث عن مقياس أساسي . الا انه قد لا يتوافر الا مرجع ثانوي ، أو مادة اتفق على تسميتها كمقياس ، ونحفظ صحة ذلك بواسطة الاطراف المعنية .

والمطلبات الأساسية التي يجب ان تحقق في المادة لتكون مقياساً أساسياً هي :

- ١ - ان تتوافر تجارياً بسعر معقول .
 - ٢ - أن تكون نسبة نقاوتها معروفة وان لا تقل عن ٩٩٪ ، ومن الافضل الا تقل عن ٩٩٫٩٩٪ .
 - ٣ - أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل .
 - ٤ - أن تتميز بالثبات وعدم التبع .
 - ٥ - أن تتفاعل تفاعلات محددة .
 - ٦ - أن وزنها الجزيئي مرتفع .
- ولسوء الحظ ، فإن عدد المواد التي تحقق كل هذه المتطلبات محددة .

ومن الناحية الفعلية ، فان جميع الطرق التحليلية تتطلب مقياساً كيميائياً ، وتصور هذه النقطة بوضوح ، بالنظر الى واحدة من أبسط الاساليب التحليلية ، وهي طرق التحليل العياري (الحجمي) ، حيث تتضمن إضافة حجم معلوم لمفاعل معلوم التركيز ، الى محلول المادة المراد تعيينها . ونسهر إضافة هذا المفاعل حتى تضاف كمية تكون كيميائياً مكافئة لكمية المادة المراد تعيينها (نقطة التكافؤ) . ولكي يمكن حساب كمية المادة في المحلول يجب معرفة تركيز محلول المفاعل تماماً . ويسمى مثل هذا المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي Standard solution .

لتحضير محلول قياسي أساسي ، نؤخذ كمية من المادة المصنعة كمقياس أساسي ، ونوزن بدقة بالميزان التحليلي ، ثم نذاب ، ونخفف الى حجم معلوم في دورق محدود السعة . وبذلك ، يتم الحصول على محلول معلوم التركيز ، ويمكن التعبير عن هذا التركيز بالجزئية ، أو العيارية ، او اي شكل آخر مطلوب . فاذا كان المعيار الاساسي حامضياً ينتج محلول قياسي معلوم الحامضية ، واذا كان قاعدياً ينتج محلول قاعدي معلوم القاعدية .

لتفرض أن المطلوب تحضير محلول قياسي هيدروكسيد الصوديوم . فليس من الممكن تحضيره بوزن اقراص NaOH مباشرة لانه لا تطبق عليها مواصفات المقياس الاساسي . وبالتالي يحضر محلول يحتوي على تركيز تقريبي ، ثم تؤخذ كمية معلومة بدقة من محلول قياسي أساسي حامضي ، أو توزن بدقة كمية من مقياس أساسي حامضي ، ونعاير حتى نقطة التكافؤ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم . وحيث ان حساب الكميات للتفاعل معروف ، بحسب تركيز المحلول المجهول بسهولة . وذلك بمعرفة كمية المعيار الاساسي المتفاعلة . وقد تم ايضاح طريقة هذا الحساب بالامثلة (٢-٦) و (٣-١٤) . وبعد معرفة تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم ، فقد أصبح قياساً ، ويمكن أن يشار اليه الآن بأنه محلول قياسي ثانوي . وبالإمكان الحصول على محاليل حامضية قياسية بمقارنتها مع محلول NaOH هذا .

وماذ عن تركيز Na^+ ؟ وهل يعطى المحلول المحضر بهذه الطريقة تركيزاً معلوماً لأيون الصوديوم Na^+ ؟ فإذا كانت اقراص NaOH نقية بالنسبة لهيدروكسيد الصوديوم NaOH ، ولكنها غير نقية بالنسبة لماء التميع ، يكون المحلول قياسياً بالنسبة للصوديوم Na^+ . ومن ناحية أخرى إذا احتوى NaOH على Na_2O أو NaCl ، أو مادة قاعدية أخرى ، كشوائب ، فلا يكون المحلول قياسياً بالنسبة للصوديوم Na^+ .

أما الطريقة الافضل لتحضير محلول يحتوي على تركيز معروف للصوديوم Na^+ فهي باستعمال معيار أساسي يحتوي على Na^+ أو بتعبير محلول هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل يتضمن Na^+ . والطريقة الاولى هي الأفضل حيث $NaCl$ مقياس أساسي مناسب . اما الطريقة الثانية فرغم انها ممكنة الا انها أكثر صعوبة لأنه لا يوجد العديد من التفاعلات الكمية الملائمة التي تتضمن Na^+ .

إن جميع انواع التفاعلات الكمية المستعملة في التحليل ، تحتاج الى مقاييس اساسية ، ولذلك ، يجب أن تتضمن قائمة المقاييس الاساسية عوامل مؤكسدة ، وعوامل مختزلة ، ومركبات حامضية وقاعدية ، وأملاح متعادلة ، وأملاح تعطى كاتيونات أو أنيونات معينة . ويحتوي كل فصل ، على مناقشة للمقاييس الأساسية المستعملة ، لتعبير الطرق المعينة ، المشروحة في ذلك الفصل .

وهناك حاجة أكيدة ، لتحسين وتطوير مقاييس جديدة ، فالذي كان يعتبر « نقياً » منذ عدة سنوات ، قد لا يكون نقياً بمقاييس اليوم . وفي الولايات المتحدة ، لا زال المكتب القومي للمقاييس مستمراً في تطوير مراجع قياسية (SRMs) Standard Reference Materials ، ويمكن الحصول بسهولة على معلومات عن نوع وكيفية الحصول على هذه المراجع (انظر الملاحظة المكتوبة على الشكل ٣-١) .

وقد أدركت الجمعيات العلمية الاخرى الحاجة الى تطوير وتحسين المراجع القياسية . فعلاً ، نجد أن لجنة الكيمياء التحليلية ، فرع الكيمياء وفرع التكنولوجيا الكيميائية ، والاكاديمية القومية للعلوم ، التابعة لمجلس البحوث القومي ، قد كونت لجنة فرعية ، في عام ١٩٦٨ ، خاصة « بالمواد المراجع » . ومستنصر هذه اللجنة الفرعية الممثلة للكيمياء التحليلية ، بالتعاون مع اللجان الاخرى المعروفة ، في تقييم حالة « المواد والمراجع » .

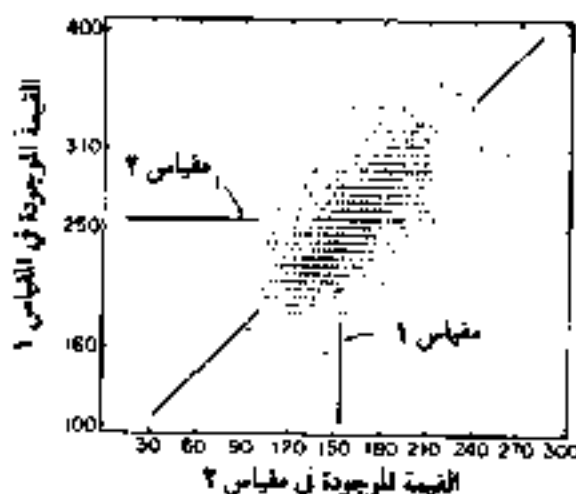
المعايير الطبية والبيئية . مع نمو الكيمياء التحليلية ، أمكن تحليل عينات أكثر تعقيداً ، بدرجة أعلى من الدقة والانتقان ، وشمل ذلك عينات تحتوي على كميات ضئيلة جداً من المواد . وقد استفاد من هذا النمو مجالان علميان هما ، الكيمياء

الطبية وكيمياء البيئة . ولكي تتحقق احتياجات هذين الفرعين كان يجب أن يكون هناك تطور مواز في المعايير الطبية والبيئية .

ففي عام ١٩٦٢ ، قامت لجنة المعايير ، التابعة لكلية الباثولوجيين الاميركيين ، بمسح للمختبرات الكيميائية ، بتقديم عبتين من مصل ، تحتوي كل منهما على تركيز معلوم من مادة الكوليستيرول Cholesterol . فتلقت اللجنة اكثر من ١٠٠٠ اجابة مفيدة ، تشمل اخطاء تصل الى ٣٥ - ٥٠ ٪ ، ونتيجة للعديد من مصادر الخطأ التي من اهمها الفارق في نوعية الكوليستيرول الذي استخدمه كل مختبر كمعيار لتعبير طريقة التحليل . كذلك . اكاد العديد من التقييمات الماثلة الحاجة لتطوير معايير مناسبة .

يتضمن معظم التطور في التحاليل ، في هذين المجالين ، تقدماً في مكنة الطرق التحليلية ، والتحكم بها بواسطة الحاسب الالكتروني . وتتطلب مثل هذه الطرق تعبيراً مستمراً وواعياً ودقيقاً لمنع انتاج اعداد لا معنى لها .

وقد أولى المكتب القومي الاميركي للمعايير اكبر الاهتمام لتطوير المراجع المعيارية المناسبة للمختبرات الطبية والبيئية . والجدول (٣ - ٦) يدون العديد من المراجع المعيارية للمختبر الطبي ، بينما يدون الجدول (٣ - ٧) المراجع المعيارية التي تحتوي على مقادير ضئيلة من مكونات ، ومعظمها مفيدة في مختبرات التحاليل البيئية .



الشكل (٣ - ١) . مسح لقيمة الكوليستيرول على مستوى الأمة في عام ١٩٦٢ . رسمت نتائج احد المقاييس مقابل نتائج المقياس الثاني لكل موقع اختبار . وقد كان المقياس عبارة عن ٢٥٠ مجم كوليستيرول / ١٠٠ مل ، والمقياس ١٥٢٢ مجم / ١٠٠ مل . (اعيدت طباعة الشكل بإذن من

W. W. Meinke, Anal. Chem. 43 (6), 28 A (1971)

حقوق الطبع محفوظة للجمعية الكيميائية الاميركية .

الجدول ٣ - ٩ : مواد المراجع المعيارية للقياسات الطبية والمتوفرة لدى المكتب القومي للمعايير .

الرقم SRM No.	الاسم	نسبة النقاوة (%)	الخاصية المضمونة
84 b	بثالات البوتاسيوم الحامضية ٩٩.٩٩٣		معياري حامضي
186 Ic	ثنائي هيدروجين فوسفات البوتاسيوم	٩٩.٩	pH
186 Ic	هيدروجين فوسفات ثنائي الصوديوم	٩٩.٩	pH
911	كوليسترول	٩٩.٤	الهوية والنقاوة
912	يوريا	٩٩.٧	الهوية والنقاوة
913	حامض اللوريك	٩٩.٧	الهوية والنقاوة
914	كريثاتين	٩٩.٨	الهوية والنقاوة
915	كربونات الكالسيوم	٩٩.٩	الهوية والنقاوة
916	بيليروبين Bilirubin	٩٩	الهوية والنقاوة
917	جلوكوز (D) (D-Glucose)	٩٩.٩	الهوية والنقاوة
922	نويس - (هيدروكسي ميثيل) امينوميثان	٩٩.٩	pH
1571	اوراق اشجار البساتين		مكونات رئيسية ومكونات موجودة بمقادير ضئيلة
2201	كلوريد صوديوم NaCl	٩٩.٩	pNa pCl
2202	كلوريد البوتاسيوم KCl	٩٩.٩	pK pCl

توجه التعليقات لمعلومات عن هذه المراجع المعيارية الى العنوان التالي :

Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234.

W.W.Meinke, Anal. Chem. 43 (6) , 28A (1971).

انظر

وفي السبائك وفي الحبوب وفي الخميرة ، كذلك ، معايير للمقادير الضئيلة من العناصر في سبائك الحوارة المرتفعة ،
وفي النظارات ، وفي الماء ، وفي العديد من الانظمة ذات العلاقة بالتلوث الصناعي .

يوجد هناك العديد من المقاييس في مراحل مختلفة من التطوير . تتضمن هذه مقاييس مثل الزئبق في الماء ، الرصاص في البنزين ، انواع اخرى من الاوراق (مثل اوراق اشجار البساتين) ، انابيب مختلفة لتمرير الغازات (تعطي هذه الانابيب مستوى محدد من الغاز على معدل سريان معلوم) ، معايير لقياس الترسبات في الانهر ، الهيدروكربونات في المواد ، كلوريد قهنبيل في الهواء ، العناصر النزرة في لحم المحاد .

الجدول ٣ - ٧ : المراجع المعيارية لتحليل المقادير الضئيلة وللتحاليل البسيطة والمتوفرة لدى المكتب القومي للمعايير .

الرقم	الاسم	مضمون لاجل
SRM No.		
١٥٧١	اوراق اشجار البساتين Orchard leaves	١٤ من عناصر نزرة ، ٥ عناصر رئيسية وثانوية .
١٥٧٧	كبد بقرية Bovine liver	٩ من عناصر نزرة ، ٣ عناصر رئيسية وثانوية .
(٦٠٨ - ٦١٨)	عناصر نزرة في النظارات	٣٥ من عناصر نزرة (ليست جميعها مضمونة)
١٦٣٢	عناصر نزرة في الفحم	١٤ من عناصر نزرة تشمل Cd, Hg, Pb
١٦٣٣	عناصر نزرة في الرماد المتطاير	١٢ من عناصر نزرة
١٦٣٠	الزئبق في الفحم	Hg بتركيز ٠.٣ جزء في المليون
١٦١٠ - ١٦١٣	الهيدروكربونات في الهواء	البثان في الهواء (٠.٠٠٠١ - ٠.١ مول %)
١٦٠٨ - ١٦٠٤	الاكسجين في النيتروجين	(١٥ - ٩٧٨) جزء في المليون من الاكسجين .
١٦٠٣ - ١٦٠١	ثاني اكسيد الكربون في النيتروجين	CO ₂ (٣٠٠ - ٤٠٠) جزء في المليون
١٦٨١ - ١٦٧٧	اول اكسيد الكربون في النيتروجين	CO (١٠ - ١٠٠٠) جزء في المليون
١٦٦٩ - ١٦٦٥	بروبان في الهواء	بروبان (٢٨ - ٤٧٥) جزء في المليون

معدل نفاذ SO_2 ٥٦-٠ - ٣ ميكروجيم / دقيقة	انابيب نفاذ SO_2	١٦٢٧ - ١٦٢٥
	SO_2 permeation tubes	
يحتوي الروبيديوم Rb والستراتشيوم ، Sr ، سبة نظائر In, Fe, Cu	بوتاسيوم فلويدسبار Potassium feldspar	٦٠٧
	الذهب عالي النقاوة	٦٨٥
	High purity gold	
١٢ من عناصر نازرة	البلاتين عالي النقاوة	٦٨١ - ٦٨٠
	High purity platinum	
٦ من عناصر نازرة .	الحارصين عالي النقاوة	٦٨٣ - ٦٨٢
٢٤ من عناصر نازرة .	السيلينيوم متوسط النقاوة	٧٢٦

١

انظر

P.D. La Fleur, Ed., "Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis." Vol. 1 and 2
National Bureau Standards publication 422, Washington, D.C. 1974.

Questions

اسئلة

- ١ - ماهي الخواص التي تميز التفاعل المحدد ، والتفاعل غير المحدد ؟
- ٢ - ما هو معنى المعايرة ؟
- ٣ - اشرح لماذا يجب تعيير الطرق الآلية عبر المحددة ؟
- ٤ - اشرح الفرق بين الجزيئية والصيفية .
- ٥ - ما هو الوزن الصيفي الجرامي والوزن المكافئ الجرامي ؟
- ٦ - افترض اين يمكن ان تكون المولارية والكسر المولي مفيدتين كتعبيرين عن التركيز .
- ٧ - اشرح الفرق بين النسبة المئوية بالوزن والنسبة المئوية بالحجم .
- ٨ - اثبت ان $pH + pOH = 14$
- ٩ - عرف الاجزاء في المليون ppm . اين تكون وحدة التركيز هذه مفيدة ؟
- ١٠ - لماذا من الضروري وجود معايير ؟
- ١١ - ما الفرق بين المعيار الاساسي والمعيار الثانوي ؟
- ١٢ - دون الخواص التي يجب ان تكون للمادة الكيميائية القياسية الاساسية
- ١٣ - دون بعض المعايير الاساسية الفيزيائية المقيدة للكيميائي التحليلي .
- ١٤ - ما الفرق بين نقطة التكافؤ Equivalence point ونقطة النهاية End point في طرق المعايرة الحجمية .
- ١٥ - ميز بين المحلول القياسي الاول والثانوي ؟

١ - احسب صيغة كل من المحاليل الآتية

- أ* - ١٠ر١٠٠ جم من H_2SO_4 في ٥٠٠ مل من المحلول .
- ب - ٤ر٠ جم من $NaOH$ في ٢٥٠ مل من المحلول .
- ج* - ٦ر١٠٠ جم من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ في ١٠٠٠ مل من المحلول .
- د - ١ر٥٠ جم من NH_3 في ٧٥٠ مل من المحلول .

٢ - احسب حجم الماء اللازم اضافته الى المحاليل التالية ليعطى الصيغة المطلوبة . افترض ان الحجوم جمعية . Additive

- أ* - ٢٥٠ مل من ١٥١١ر٠ ص الى ١٠٠٠ر٠ ص .
- ب* - ٥٠٠ مل من ٢٠٠٠ر٠ ص الى ١٢٥٠ر٠ ص .
- ج - ١٠٠ مل من ١ر٠٠٠ ص الى ١٥٠٠ر٠ ص .
- د - ٢٠ مل من ٢ر٠٠ $\times 10^{-3}$ ص الى ٢ر٠٠ $\times 10^{-4}$ ص .

٣ - احسب وزن كل مادة اللازم لتحضير المحاليل التالية .

- أ* - ٥٠٠ مل من ٢٥٠٠ر٠ ص $NaOH$.
- ب* - ١٠٠٠ مل من ١٠٠٠ر٠ ص $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.
- ج - ٢٥٠ مل من ١٢٥٠ر٠ ص $K_2Cr_2O_7$.
- د - ٧٠٠ مل من ٢١١١ر٠ ص I_2 .

٤ - احسب وزن المادة اللازم لتحضير المحاليل التالية .

- أ* - ٥٠٠ مل من محلول ١٪ بالوزن NH_4Cl في الماء .
- ب - ١٠٠٠ مل من محلول ١٠٪ بالوزن $NaC_2H_3O_2$ في الماء .
- ج - ٢٥٠ مل من محلول ٥٪ بالوزن $NaCl$ في الماء .
- د - ٥٥٠ مل من محلول ١٠٪ بالحجم ايثانول في الماء .
- هـ - ١٠٠٠ مل من محلول ٢٪ بالحجم $HC_2H_3O_2$ في الماء .

٥ - احسب ماييلي الخليط مكون من ١٠٠ مل ١٠٠ر٠ ص $NaNO_3$ ، ٥٠ مل ١٠٠ر٠ ص KCl . افترض ان الحجوم جمعية .

- أ* - احسب عدد ملي مولات Na^+ في الخليط .
- ب* - احسب التركيز الصيغي للصوديوم Na^+ في الخليط .
- ج - احسب مليجرامات Na^+ في الخليط .
- د - احسب التركيز الصيغي للكلوريد Cl^- في الخليط .
- هـ - احسب عدد مولات Cl^- في الخليط .

*اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

و - احسب عدد جرامات K^+ في الخليط .

٦ - احسب الصيغة لكل مما يلي :

أ* - $37\% \text{ HCl}$ وزنه النوعي ١.١٨ .

ب - $70\% \text{ HClO}_4$ وزنه النوعي ١.٦٧ .

ج - $96\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ وزنه النوعي ١.٨٤ .

٧* - احسب حجم كل من الأحماض المذكورة في المسألة ٦ واللازم لتحضير ٥٠٠ مل من محلول تركيزه ١.٠٠٠ ص .

٨ - احسب تركيز أيون الفلز بالجرام / مل للمحاليل التالية :

أ* - ١.٠٠ جم $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ في ١٠٠٠ مل من محلول .

ب* - ٢.٠٠ مل من محلول ١.٢٥ ص NaCl .

ج - ١.٠٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم تركيزه ١٠ أجزاء في المليون .

د - ٢.٠٠ جم $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في ٥٠٠ مل من محلول .

٩* - إذا خفف كل من المحاليل المذكورة في المسألة ٨ إلى ٢.٠٠ لتر تماما ، احسب التركيز الجديد بالأجزاء في المليون .

١٠ - احسب حجم الماء اللازم لتحضير المحاليل التالية

أ* - ١٠٠ مل محلول ٢.٠ ص H_2SO_4 من محلول ٦.٠ ص H_2SO_4 .

ب - ١ لتر محلول ١.٠ ص HCl من $37\% \text{ HCl}$ والذي كثافته ١.١٨ جم / مل .

ج - ٥٠٠ مل ١.٠ ص NaOH من ٦.٠ ص NaOH .

د* - ٢٥٠ مل ١.٠ ص ZnCl_2 من ٢.٥ ص ZnCl_2 .

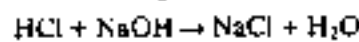
هـ - ٥٠٠ مل ١.٠ ص NaOH من ٥.٥ ص NaOH .

١١* - احسب عدد المول مولات من كل مذاب موجود في المحاليل المدونة في المسألة رقم ١ .

١٢* - احسب عدد المول مولات من كل مذاب موجود في المحاليل المدونة في المسألة رقم ١٠ .

١٣ - مزجت (٥٠٠) مل من محلول ١.٠ ص NaOH ، مع ٤٠٠ مل من محلول ٥.٠ ص NaNO_3 ، مع

٤٠٠ مل من محلول ١.٠ ص HCl . احسب ما يلي للخليط آخذا في الاعتبار أن التفاعل الذي يحدث هو :



وإن الحجم جمعي :

أ - عدد ملي مولات Na^+ الموجودة .

ب - عدد ملي مولات Cl^- الموجودة .

ج - عدد ملي مولات NO_3^- الموجودة .

د - عدد ملي جرامات NO_3^- الموجودة

هـ - صيغة NO_3^- .

و - عدد ملي مولات OH^- الموجودة .

الفصل الرابع

المعالجة الاحصائية للنتائج التحليلية

Statistical Treatment Of Analytical Data

Introduction

مقدمة

لنفترض أن طريقة تجريبية معينة قد اختبرت لحل مشكلة تحليلية ، عندئذ يجب ان نفحص الطريقة لتحديد ان تكون الاخطاء أكثر احتمالاً . أو ان يجب أن يكون الاهتمام الخاص بالطريقة . ومن الحيوي أيضاً معرفة تحديدات الالوية الزجاجية والاجهزة ، وكيفية استعمالها ، وماذا نتوقع منها . ونعتمد الحصول على الاجابة النهائية ، فإن السؤال الذي يجب ان يطرح هو : هل الاجابة مقبولة ، وإذا كانت كذلك فالى أي مدى يمكن الاعتماد عليها ؟ ان كل قياس فيزيائي معرض لدرجة من الشك أو عدم التأكد ، Uncertainty . ويؤدي تعديل الطريقة والاجهزة المستخدمة في القياس الى تخفيف هذا الشك ، ولكن لا يمكن حذفها تماماً .

ويتضمن تعيين أي نتيجة مقبولة يعتمد عليها ، العديد من العوامل باستخدام الحكم البشري :

- ١ - عند استعمال اجهزة القياس ، فإنه يجب الحصول على الرقم الاخير في القياس ، بتقدير أصغر جزء في جهاز القياس .
 - ٢ - يتم عادة اجراء عدد من القياسات ، ويؤخذ متوسط هذه القياسات . وغالباً ما تسبب نتائج معينة لكونها لا يعتمد عليها في رأي المحلل .
 - ٣ - تختلف درجة الشك في الانواع المختلفة من التجارب . فعند حساب النتيجة النهائية ، يؤخذ متوسط النتائج المنفصلة مع اعطاء أهمية أكبر للتجارب الأكثر دقة .
 - ٤ - يتدخل الخطأ في الحكم البشري في كل العناصر المذكورة سابقاً . وبالرغم من توافر قواعد معينة للتوجيه الا انها هي نفسها مبنية على اقتراحات اختيارية وتتأثر بالأراء .
- وفي هذا الفصل ، ستوصف باختصار نماذج لانواع من الاخطاء التي تواجه في التحليل الكمي ، ثم يلي ذلك ، تقييم للطرق الرياضية لتقدير قيم الاخطاء .

Definitions

تعريف

صحة القياس Accuracy :

هي مقياس لبعده القيمة المقاسة عن القيمة المصبوطة أو الحقيقية . وهذا يعني ضمناً ان القيمة الحقيقية معروفة ، الامر الذي لا يتحقق عادة . وانما المعروف هو تلك القيمة التي فورنت بمقياس مقبول ، وهي التي تستعمل كقيمة مضبوطة أو حقيقية .

والدقة Precision :

هي مقياس لتكرار قيمة القياس . فكلما ازداد الفارق بين القياسات المتكررة كلما نقصت الدقة . الا ان الدقة الجيدة لا تعني صحة قياس جيدة ، لانه من الممكن تكرار الخطأ نفسه مرة تلو الاخرى . وفي العادة ، وبالنسبة للعالم

المجرب ، فإن الدقة الجيدة يمكن ان تستخدم كدليل على صحة القياس . وعلى كل حال ، فإن العالم الحكيم والمجرب لن يقبل هذا الدليل قبولاً قطعياً وبشكل صارم .

ان الهدف في اية عملية قياس هو الحصول على دقة واتقان مقبولين .

الشك : عدم التأكد : Uncertainty :

هي تعبير عن مدى الخطأ في القياس . وتعين احصائياً او بامتداد الاخطاء المقدرة . « القيمة الحقيقية » لآية كمية فعلية تجريبياً ليست معروفة أبداً . لذلك ، فالقيمة المعطاة والتي هي غالباً قيمة متوسطة لمجموعة قياسات ، هي في الواقع « أفضل قيمة » .

وعند تسجيل « أفضل قيمة » ، فمن المفيد تقدير الاخطاء والتعبير عنها كمقدار شك باستعمال امثولة ($\pm$) . فهذا يعطي المدى الذي يعتقد أن القيمة الحقيقية تقع ضمنه . فاذا اعتبرنا 0.1106 ± 0.0007 ج محلول HCl ، فإن هذا يعني ان المحلول يحتوي على ما لا يزيد عن 0.1113 ، وما لا يقل عن 0.1099 ، مول HCl في اللتر . فتكون « أفضل قيمة » هي 0.1106 ج ومقدار الشك أو عدم التأكد هو ± 0.0007 ، حيث 0.0007 هي 0.63% من 0.1106 . فيكون مقدار عدم التأكد « المطلق أو الخطأ المطلق » هو ± 0.0007 ج و « عدم التأكد » النسبي أو الخطأ النسبي هو $\pm 0.63\%$ أو ± 0.0007 . كذلك ، جرت العادة على التعبير عن الشك النسبي أو الخطأ كاجزاء في الألف .

الأرقام المعنوية Significant figures :

هي عدد من الأرقام ضروري للتعبير عن قياس لدرجة صحة القياس التي اجري بها . فاذا اعطى الرقم بعض الدرجة من الوثوقية فهو رقم معنوي . اما « الصفر » فقد يكون رقماً معنوياً أو قد يستعمل لتحديد وضع العلامة العشرية .

وبشكل عام ، نقدم النتائج بحيث يكون الرقم الأخير فقط رقماً « غير مؤكد » . ويتضح ذلك من المثال التالي : وجد ان جسماً ما يزن 3.45 جم على الميزان العادي حيث لا يمكن وزن هذا الجسم باستخدام هذا النوع من الموازين الى درجة اعلى من صحة القياس . فاذا كانت قابلية الاستمادة Reproducibility لهذا الميزان هي ± 0.2 جم يكون الرقم الثاني بعد العلامة العشرية « غير مؤكد » . ويعتبر من اجهد الضائع ، باستخدام هذا الميزان ان نحاول تعيين الرقم الثالث بعد العلامة العشرية ، كأن نقول مثلاً 3.457 جم ، فهذا استعمال غير صحيح لقابلية التكرار لهذا الميزان . وبذلك ، فإن وزن الجسم سيكون في مدى بين 3.43 الى 3.47 جم ، وسجل الوزن 3.45 ± 0.2 جم . اما اذا وزن نفس الجسم باستخدام ميزان تحليلي له قابلية تكرار تساوي ± 0.002 جم ، فإنه يمكن تعيين الوزن بأنه 3.457 جم . وفي هذه الحالة يكون الرقم 7 غير مؤكد ويمكن تسجيل الوزن بأنه 3.457 ± 0.002 جم .

ويمكن توضيح استعمال الصفر كرقم معنوي باستعمال جسم مختلف ونفس الميزانين كما في المثال السابق . فكان وزن الجسم على الميزان العادي مساوياً 4.52 جم وتصادف ان وزنه باستخدام الميزان الحساس يساوي 4.520 جم . فاذا سجلت هذه الأرقام بالمليجرامات فسيكون الرقم الاول مساوياً 4.520 جم ، والرقم الثاني 0.002 جم . ولدى النظرة الاولى سوف لا يبدو أن هناك فارقاً كبيراً بين الرقمين . إلا أنه ، بالرغم من تسجيل الأرقام بالمليجرامات ، فإن الرقم 2 هو الرقم غير المؤكد في وزن الميزان العادي ، بينما الصفر الأخير هو الرقم غير المؤكد في وزن الميزان التحليلي . وبالنظر الى قابلية تكرار الميزانين تكتب الأوزان 4.520 ± 0.2 جم و 4.520 ± 0.2 جم . ففي الحالة الاولى استعمال الصفر لتحديد موقع العلامة العشرية . ولتفادي الارتباك ، يمكن كتابة هذا العدد بشكل 4.52×10^0 جم .

ولن يكون صحيحا كتابة ٤٥٢٠٠٠ حجم على شكل ٤٥٢ × ١٠ حجم لأن ذلك يعني اختصار عدد الأرقام المعنوية من خمسة الى ثلاثة .

ان قوى العشرة مفيدة جدا في تغير الأرقام المعنوية . الا انه ينبغي هناك امكانية الالتباس في استعمال الاصغار ، لذلك فمن المهم معرفة مدى دقة الأجهزة المختلفة المستعملة في القياسات وقدرات التفاعل اذا تضمنت القياسات خطوة كيميائية .

وتتطلب استعمال الأرقام المعنوية في القياسات حكما شحصيا . ففي العديد من الحالات قد تؤدي القواعد الافتراضية الصلبة غالبا الى استعمال سيء للأرقام . وكقاعدة ، في التصرب والقسمة ، يتحدد عدد الأرقام المعنوية في الاجابة النهائية بالعدد الذي يحتوي على أقل عدد من الأرقام المعنوية . أما في الجمع والطرح ، فيحدد عدد الأرقام المعنوية ، بموقع العلامة العشرية ، وبمعلومات صريحة ، تبين ما اذا كانت الاصغار معنوية ، أو موجودة فقط لتبين موقع العلامة العشرية . ويوضح المثال الثاني الأرقام المعنوية ، باستعمال حساب بشأن ارقام ، لاجراء العمليات الحسابية .

المثال ٤ - ١ : احسب ما يلي واعط الاجابة النهائية بأرقام معنوية

أ	ب	ج	د
١٤ر٦		١٤ر١	
٣١٢×	$14116 \div 4204 =$	١ر٣٠	١٤٠٥٠
	$33553758 =$	١١٢ر١٤٠	١٢١-
٤٥ر٥٥٢			
		١٢٧ر٤٤	١٣٩٢٩
الجواب ٤٥ر٦	الجواب ٣٣٥٥	الجواب ١٢٧ر٤	الجواب ١٣٩٢٩

الخطأ Error : ويُعرف بأنه (١) الفرق بين قيمة مقاسة وقيمة حقيقية ، أو (٢) مقدار عدم التأكد المقدر في التجربة معبرا عنه بكميات احصائية . ولو ان كلمة خطأ تستعمل لوصف الفارق بين قيمتين مقاستين (مثلا ، الفرق بين النتائج التي حصل عليها طالبان) ، الا ان هذا يعتبر غير صحيح فنيا ، وانما يجب تسمية مثل هذا الفارق بالاختلاف Discrepancy . ويمكن ان تكون الاخطاء ، اخطاء عرضية Random Errors ، او اخطاء رئية Systematic Errors ، أو اخطاء غير مجازة Illegitimate Errors .

اما الاخطاء العرضية فتعرف عندما يتكرر قياس ما ولا تتفق النتائج المتفردة تماما . واسباب عدم الاتفاق بين القياسات بعضها مع بعض ، يجب ان تكون هي نفس الاسباب لعدم اتفاق هذه النتائج مع النتيجة الحقيقية . وقد تكون الاخطاء العرضية تجريبية أو بالصدفة وتشمل اخطاء في التقدير ، وظروف تجريبية متبدلة وتبدلات آلية ، ونقص في عمليات القياس .

والاخطاء الرئية فتعرف عندما تحتوي جميع النتائج المتفردة على اخطاء بنفس المقدار . وهذه نتيجة اخطاء في تغيير الجهاز أو الطريقة ، واططاء شخصية بسبب عادات شخصية ، واططاء في ظروف تجريبية تتغير بالنسبة لظروف التعبير ، واططاء بسبب مواضع نقص في الطريقة المستعملة .

توجد الأخطاء العرضية والرتبية في معظم التجارب ، وقد ينشأ كلا النوعين أحيانا من نفس المصدر . فإذا كانت طريقة تجريبية معينة تعاني فقط من أخطاء عرضية بسيطة فإنها تُعطي درجة عالية من الدقة . وإذا كانت الأخطاء الرتبية بسيطة يقال إنها على درجة عالية من الاتقان .

ويُستعمل تعبيران آخران أيضا هما : أخطاء محددة Determinate Errors وأخطاء غير محددة Indeterminate Errors والاولى تعني الأخطاء التي يمكن تقييمها بطريقة منطقية نظريا أو تجريبيا . وهذه أخطاء عرضية . أما الثانية فلا يمكن تقييمها منطقيا وهي أخطاء رتبية .

أما الأخطاء غير المحازة فيمكن تفاديها بوضوح ولا مكان لها في التجربة . وتشمل أخطاء كاملة في قراءة الأجهزة أو الموازين ، أو القفل في ضبط ظروف التجربة ، أو القفل في اجراء الحسابات بالطريقة الصحيحة .

ويعرف المتوسط Mean بأنه القيمة العددية الناتجة من قسمة مجموع عدد من القياسات المتكررة على عدد هذه القياسات . كما يمكن استعمال تعبير المتوسط الحسابي Arithmetic mean بنفس المعنى .

بحسب المتوسط ، م ، من مجموع القياسات المنفردة :

$$(1-4) \quad \bar{x} = \frac{\sum M_n}{n}$$

$$M = \frac{\sum M_n}{n}$$

حيث م هي القياس المنفرد و n العدد الكلي للقياسات .

الوسيط Median هي القيمة التي تتجمع حولها جميع القيم الأخرى بالتساوي . فتكون نصف القيم أكبر والنصف الآخر أقل من قيمة الوسيط . وقد يكون للمتوسط والوسيط نفس القيمة أو قيم مختلفة .

وكمثال لتوضيح الخطأ المطلق والخطأ النسبي لنأخذ الرقمين ٣٠ر٠ و ٤٠ر٠ حيث الخطأ المطلق أو الشك المطلق ± ٠٠١ فيكون مدى القيم المقبولة ١٩ر٩ إلى ٢٠ر١ و ٣٩ر٩ إلى ٤١ر١ على التوالي . ومن ناحية أخرى ، إذا كان مقدار الشك النسبي لنفس الأعداد هي ± ٠١ (أو جزء في العشرة) ، فإن القيم المقبولة الآن ستكون في مدى ١٨ر٠ إلى ٢٢ر٠ و ٣٦ر٠ إلى ٤٤ر٠ ، لذلك ، يتضح ضرورة توضيح طريقة التعبير عن مقدار الشك بعناية معدل الانحراف Average deviation هو معدل الانحرافات عن المتوسط المحسوب بصرف النظر عن الإشارة .

$$(2-4) \quad \bar{d} = \frac{\sum |M_n - \bar{M}|}{n}$$

(منح) معدل الانحراف =

$$\bar{d} = \frac{\sum |M_n - \bar{M}|}{n}$$

حيث $|M - \bar{M}|$ هي القيمة المطلقة لانحراف القيمة م عن المتوسط .

كمثال ، لنفترض ان جساما قد وزن خمس مرات وتم الحصول على النتائج التالية :

الوزن (جم)	الانحراف (مم - م)
١٠١٠	٠,٠٠٦
١٠٢٠	٠,٠٠٤
١٠٠٥	٠,٠١١
١٠٣٠	٠,٠١٤
١٠١٥	٠,٠٠١
Σ مم = ٥٠٨٠	Σ مم - م = ٠,٠٣٦

م = ١٠١٦
منح = ٠,٠٠٧
لاحظ انه عند كتابة قيمة منح وضع الرقم ٢ تحت الخط وذلك للدلالة على ان ٢ ليس رقما معنوياً .

الانحراف المعياري * (منح) Standard deviation

يمكن الحصول عليه من الانحرافات عن المتوسط باستخدام المعادلة :

$$(3-4) \quad \text{منح} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (M_n - m)^2}$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (M_n - m)^2}$$

ويفضل الانحراف المعياري عن معدل الانحراف لانه يمكن تفسيره احصائياً .

ويتضح حساب الانحراف المعياري بالنظر الى مجموعة الاعداد السابقة .

الوزن (جم)	الانحراف	(ن - م) ^٢
١٠١٠	٠,٠٠٦	٣٦ × ١٠ = ٣٦٠
١٠٢٠	٠,٠٠٤	١٦ × ١٠ = ١٦٠
١٠٠٥	٠,٠١١	١٢١ × ١٠ = ١٢١٠
١٠٣٠	٠,٠١٤	١٩٦ × ١٠ = ١٩٦٠
١٠١٥	٠,٠٠١	١ × ١٠ = ١٠
Σ مم - م = ٠,٠٣٤		٣٧٠ × ١٠ = ٣٧٠٠

• الانحراف المعياري ، س ، هو شكل احصائي اكثر دقة ويعطي بالمعادلة :

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (M_n - m)^2}$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (M_n - m)^2}$$

وتعني هذه المعادلة ضمناً انه قد تم اجراء عدد كبير من القياسات . اما من الناحية العملية فعدد القياسات الذي

يجري أقل بكثير من هذا ، ولذلك يعبر عن الانحراف المعياري كما عبر عنه (منح) .

$$\text{منح} = 0.1016$$

$$\text{منح} = \frac{1}{2} \left(\frac{0.10 \times 370}{4} \right) = 0.0094$$

حذف النتائج

Elimination Of Data

يفترض في العادة انه كلما ازداد عدد القياسات على عينة معينة تزداد الثقة بان متوسط هذه الاعداد هو الاجابة الحقيقية . لذلك ، من المستحسن اجراء اكبر عدد ممكن من القياسات . الا انه هناك حد عملي تفرضه طريقة القياس نفسها ، أو كمية العينة المتوفرة . ويبقى السؤال هو أي القياسات يجب ان تقبل ؟ وأيها يجب ان ترفض ؟ لهذا الغرض ، توجد عدة اختبارات يمكن استعمالها . ويعتمد الاختبار أو الاختبارات المختارة على درجة صحة القياس المتوقعة في القياسات .

معدل الانحراف :

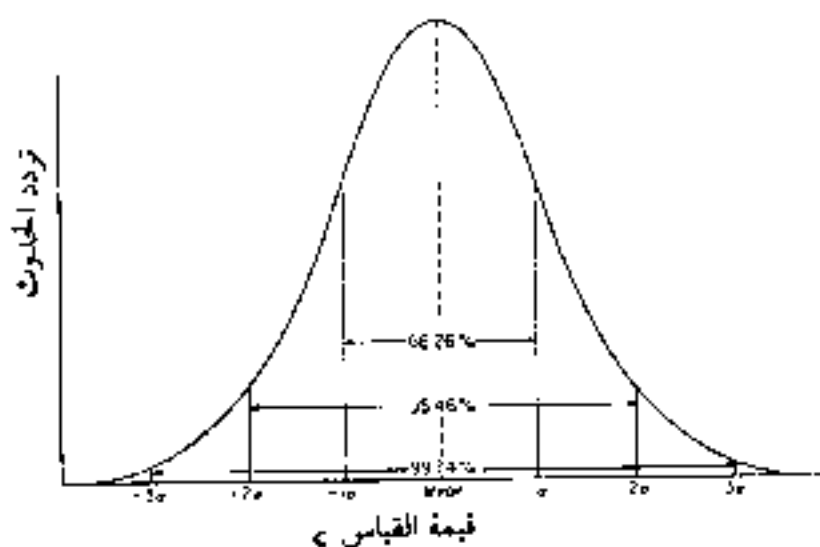
بعد الحصول على معدل الانحراف لمجموعة من القياسات ، يمكن اختبار النتائج كما يلي . فاذا كان القياس ينحرف عن المتوسط بمقدار اربعة اضعاف معدل الانحراف فمن الممكن استبعاد هذا القياس من المتوسط الاصيل . ويستعمل هذا الاختبار فقط اذا زاد عدد القياسات عن ثلاثة .

الانحراف المعياري :

اذا اجريت عدة قياسات على عينة واحدة فان النتائج ستقترب من منحنى التوزيع العادي (انظر الشكل ٤ - ١) ، حيث العلاقة بين تردد حدوث القياس وقيمة القياس قد رسمت . ويبين المنحنى انه يأخذ قياس آخر يكون هناك فرصة بنسبة ١/٦٨٠٢٦ ان يقع هذا القياس بين ± ١ ، انحراف معياري من المتوسط . اما اذا اخذنا ± ٢ ، انحراف معياري من المتوسط فان الفرصة تزداد الى ١/٩٥٨٤٦ ، بينما ± ٣ ، انحراف معياري تعني فرصة ١/٩٩٧٠٧ لان تقع الاجابة في هذا المدى . وعادة ، عند استعمال الانحراف المعياري كمعيار لرفض قياس تستخدم القيمة

• اقرأ الملاحظة المسونة في ذيل صفحة ٦٥

٣ ، فإذا وقعت قيمة قياس معين خارج هذا المدى ، يمكن رفضها .
 ويعتمد استخدام قيم (٤ منح) أو (٣ منح) للرفض على العدد الكلي المتوافر لقياسات كمية ما . فإذا توافرت نتائج كافية ، يمكن بيان أن كلا الاختباري الرفض متساويان .



الشكل (٤ - ١) توزيع احصائي مثالي

اختبار Q :

يمكن إجراء اختبار Q لرفض قياس ما إذا كان عدد القياسات لكمية معينة يساوي ٣ إلى ١٠ . وقد يجري اختبار Q عند أي مستوى ثقة ، إلا أنه ، في الظروف العادية ، يستعمل مستوى ثقة ٩٠٪ . وهذا يعني أنه إذا بين الاختبار أن قياساً ما يجب أن يرفض فقد يحدف بنسبة ٩٠٪ ثقة . ولكي يطبق هذا الاختبار ترتب قيم القياسات بترتيب تصاعدي مما يؤدي إلى وضع أكثر القيم حيدراً عند قمة أو أسفل الجدول .

ويحسب المدى (أ - أ') ونواتج القسمة Q ، لتقييم الأعلى والأسفل :

$$Q_1 = \frac{A' - A_1}{A - A_1} \quad (٤-١)$$

$$Q_2 = \frac{M_2 - M_1}{M_n - M_1}$$

$$(٥-٤) \quad \frac{u_n - u_{n-1}}{u_n} = Q_n$$

$$Q_n = \frac{M_n - M_{n-1}}{M_n - M_1}$$

ولأن القيعتين المحتمل حذفهما إما u_1 أو u_n ، فإن اختبار Q يطبق عليهما . ويشم الحصول على نواتج القسمة Q_1 و Q_2 بـقسمة الفارق بين u_1 و u_n والقيم المجاورة لها على المدى . ثم تقارن هذه القيم بجدول Q (الجدول ٤ - ١) . فإذا كانت Q_1 أو Q_2 أكبر من القيمة المعطاة في الجدول يمكن رفض القياس عند حدود ثقة معينة . فمثلا ، إذا كانت قيمة $Q_1 = ٠.٦٠$ وعدد القياسات $n = ٧$ ، يمكن حذف القيعة في حدود ٩٠% ثقة .

الجدول ٤-١ : قيم Q لرفض الاعداد بمستوى ٩٠% ثقة

عدد الملاحظات	$Q_{\alpha,n}$
٣	٠.٩٤
٤	٠.٧٦
٥	٠.٦٤
٦	٠.٥٦
٧	٠.٥١
٨	٠.٤٧
٩	٠.٤٤
١٠	٠.٤١

توزيع t : The t Distribution

إذا أُجري عدد كاف من القياسات تكمية ما عسيتم الحصول على توزيع مماثل لذلك المبين في الشكل (٤-١) . إلا أنه ، وكسوء الحظ ، ليس من الممكن إجراء عدد كبير من القياسات في معظم العينات . فتكون النتيجة ان المتوسط المحسوب قد يختلف عن متوسط التوزيع . توزيع (t) يتنبأ بالحدود التي ضمنتها يجب ان يتفق المتوسط المحسوب مع متوسط التوزيع .

ولكي نعين حدود الثقة يُعين الانحراف المعياري للقياسات ونحصل على قيمة (t) لمستوى احتمال معين من الجدول (٤-٢) . وعندئذ نحسب الحدود لمستوى ثقة معين من العلاقة :

$$(٦-٤) \quad \frac{\text{متوسط} \pm \text{ماتع}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{average} \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$$

الجدول ٢-٤ : قيم ت لمستويات احتمال مختلفة

عدد القياسات	مستوى الثقة			
	%٩٩	%٩٥	%٩٠	%٨٠
٣	٩٩٢	٤٣٠	٢٩٢	١٨٩
٤	٥٨٤	٣١٨	٢٣٥	١٦٤
٥	٤٦٠	٢٧٨	٢١٣	١٥٣
٦	٤٠٣	٢٥٧	٢٥٢	١٤٨
٧	٣٧١	٢٤٥	١٩٤	١٤٤
٨	٣٥٠	٢٣٦	١٩٠	١٤٢
٩	٣٣٦	٢٣١	١٨٦	١٤٠
١٠	٣٢٥	٢٢٦	١٨٣	١٣٨

حيث يمكن الحصول على ت من جداول ت : منح الانحراف المعياري ، ن هي عدد القياسات على عينة معينة .
وكمثال ، لنفرض اجراء ستة قياسات على عينة معينة فكان المتوسط ٩٩٤٦٪ بانحراف معياري قدره ١٧٪ .
وهذا يعني ان هناك ثقة بنسبة ٩٠٪ وأنه اذا اجرى عدد كبير من القياسات فان المتوسط سيكون ضمن حدود ٩٩٤٦٪ ± ١٤٪ .

المثال ٢-٤ . اجرئت مجموعة من القياسات لتحديد الحديد فكانت النتائج التالية لنفس العينة . قدر احصائيا اي النتائج التالية لنفس العينة ، قدر احصائيا اي النتائج يجب حذفها .

(أ) حساب معدل الانحراف والانحراف المعياري

Fe %	(م-م)	(م-م)
١٤ر٢٨	٠ر٣٠	٠ر٩٠
١٤ر٢٠	٠ر٢٢	٠ر٤٨
١٣ر٩٩	٠ر٠١	٠ر٠٠١
١٣ر١٨	٠ر٨٠	٠ر٦٤
١٣ر٩٢	٠ر٠٦	٠ر٠٣٦
١٤ر٣٠	٠ر٣٢	٠ر١٠٢
المتوسط = ١٣ر٩٨	منح = ٠ر٢٨٥	منح = ٠ر٤٢٠

فإذا لم تحذف أية اعداد ، تكون الإجابة هي :

$$\text{Fe \%} = ١٣ر٩٨ \pm \text{معدل انحراف } ٠ر٢٨٥$$

$$\text{Fe \%} = ١٣ر٩٨ \pm \text{انحراف معياري } ٠ر٤٢٠$$

(ب) تطبيق معدل الانحراف والانحراف المعياري . عمليا ، ليس من الضروري تطبيق كليهما لأنه إذا توافرت قياسات كافية لكمية ما فإن كلا التطبيقين سيؤديان الى نفس النتيجة ، وستجرى كل من العمليتين الحسابيتين لتصوير الطريقة .

Average Deviation

(١) معدل الانحراف

معدل الانحراف $\pm ٠ر٢٨٥$ قد تم حسابه بالنظر الى جميع النتائج . فإذا أهملت أقل نتيجة (١٣ر١٨٪) فالمتوسط الجديد ومعدل الانحراف الجديد هما :

$$\text{المتوسط} = ١٤,١٤ \%$$

(منح) معدل الانحراف = ٠ر١٤٦

$$٤ \times \text{منح} = ٤ \times ٠ر١٥ = ٠ر٦٠$$

والحد اللازم للقبول الآن يصبح

$$\text{Fe \%} = ١٤ر١٤ \pm ٠ر٦٠$$

ومن الواضح ان القيمة ١٣ر١٨٪ الآن ليست ضمن هذه الحدود ويمكن إهمالها . تعاد هذه العملية على ثاني أقل قيمة ، ١٣ر٩٢٪ ، وبحسب معدل الانحراف الجديد . إذا فعلت ذلك ، فستجد ان هذه النتيجة تقع ضمن الحدود المقبولة ، ولذلك يحفظ بها .

Standard deviation

(٢) الانحراف المعياري

تم حساب الانحراف المعياري ($\pm ٠ر٢٠$) بالنظر لجميع النتائج . فإذا حذفت أقل قيمة ، ١٣ر١٨٪ يصبح المتوسط الجديد والانحراف المعياري هما :

$$\text{المتوسط} = 14.14 \%$$

$$\text{عنق (الانحراف المعياري)} = 0.17$$

$$0.51 = 0.17 \times 3 =$$

$$3 \times \text{عنق}$$

فيصبح الحد المقبول الآن

$$Fe \% = 14.14 \pm 0.51 \%$$

ومن الواضح ان القيمة 13.92% لا تقع ضمن هذه الحدود ويمكن ايجازها . تعاد هذه العملية مع ثاني اقل قيمة ، 13.99% ، ونحسب قيمة الانحراف المعياري الجديد . اذا فعلت ذلك فتجد ان النتيجة تقع ضمن الحدود المقبولة ، ولذلك نحفظ بها .

(ج) اختبار O

$$13.98 \%$$

$$13.92 \%$$

$$13.99 \%$$

$$14.20 \%$$

$$14.30 \%$$

$$\text{التي } A - A' = (13.98 - 14.30) = 1.12$$

ومن المعادلتين (4-4) و (5-4)

$$0.66 = \frac{13.98 - 13.92}{1.12} = \frac{A - A'}{A - A'} = 0$$

$$0.98 = \frac{14.28 - 14.30}{1.12} = \frac{A' - A}{A - A'} = 0$$

ففي حدود 90% ثقة 0.90 = 0.90 (الجدول 4 - 1) . لذلك ، فالقيمة الاولى لا تقع ضمن هذا الحد فيمكن حذفها . باعادة الحساب يتبين ان جميع الاعداد الباقية مقبولة لذلك فالمتوسط هو :

$$Fe \% = 14.14 \%$$

(د) توزيع ت

باستخدام المعادلة (4-6) ومستوى احتمال 95% (انظر الجدول 4-2) ، يكون حد الثقة هو :

$$\frac{\text{ت} \times \text{منع}}{\sqrt{n}} = \text{التوسط}$$

$$\frac{0.170 \times 2.57}{\sqrt{6}} = 13.98$$

$$Fe\% = 13.98 \pm 0.42$$

القيمة 13.98٪ خارج هذا المجال لذلك يجب حذفها . يصور المثال (٤-٢) الأساليب الاحصائية لحذف النتائج . اما كيفية تقرير النتيجة النهائية فستعتمد على الاختبار الاحصائي المستخدم . وفي اغلب الاحيان اما ان يستخدم اختبار معدل الانحراف (٤ منع) او اختبار الانحراف المعياري (٣ منع) . وبالتالي ، في المثال (٤-٢) تسجل النتيجة 14.14 Fe% بمعدل انحراف $0.42 \pm$ أو 14.14 Fe% بانحراف معياري قدره $0.059 \pm$.

في بداية المختبر التحليلي يواجه الطالب بوجوب اتخاذ قرارات بعدد قليل من القياسات على عينة واحدة مثلاً . فلحذف نتيجة ، تكون الخطوة الاولى هي النظر في امكانية وجود اخطاء رئيسية او غير مشروعة . ومن الواضح ان الاعداد المحتوية على النوع الثاني من الاخطاء يجب ان تحذف . اما الاعداد الباقية (٣ او اكثر) فيمكن تقييمها باختبارات معدل الانحراف المعياري او اختبار Q . الا انه من المهم ان ندرك ان تطبيق الاختبارات الاحصائية المبينة على عدد كبير من النتائج على اعداد صغيرة من النتائج يُفضل الحصول على مقدار وعدم التأكيد بتقييم الاخطاء في الطريقة المستخدمة للوصول لهذا القياس . ويسمى هذا الأسلوب بامتداد الاخطاء .

Propagation Of Errors

امتداد الاخطاء

طريقة امتداد الاخطاء يتم فيها دمج قيم «عدم التأكيد» التقديرية لكميات مقاسة (متغيرات مستقلة) لتعطي قيمة «عدم التأكيد» لكمية محسوبة منها (متغير تابع) . ويمكن ان يقارن هذا التقدير لعدم التأكيد بمعدل الانحراف لايجاد ما اذا كانت جميع المصادر التي تساهم بشكل ملموس في قيمة «عدم التأكيد» الكلية معروفة ام لا .

اذا اجريت تجربة واحدة او عند قليل من التجارب فإن مقدار الشك او عدم التأكيد التقديري من امتداد الاخطاء يمكن ان يستعمل كبديل لمعدل الانحراف . فاولاً ، يقدر الشك في كل قيمة مقاسة ، فمثلاً في كل وزن ، وحجم ، وطول . . . الخ . والجدول ٤-٣ يسلون نماذج لمقدار الشك في القياسات التي نواجه في المختبر التحليلي المبتدىء . وثانياً ، تجمع هذه القيم للشك تبعاً لقاعدتين

١ . اذا جمعت القيم المقاسة او طرحت للحصول على النتيجة تجمع قيم الشك المطلقة للحصول على كميات الشك المطلقة في تلك النتيجة . فاذا كانت القيم المقاسة هي أ وب وقيم الشك فيها هي $\pm \Delta_A$ و $\pm \Delta_B$ ، عندئذ

$$\Delta = \Delta_A + \Delta_B \quad \text{أ+ب=ج} \quad \Delta = \pm (\Delta_A + \Delta_B)$$

$$\Delta = \Delta_A - \Delta_B \quad \text{أ-ب=ج} \quad \Delta = \pm (\Delta_A + \Delta_B)$$

المثال ٣-٤. عند قياس حجم باستخدام السحاحة ، يكون الحجم المأخوذ هو الفارق بين القيمة الابتدائية والقيمة النهائية في السحاحة .

$$C_{\text{نهائي}} - C_{\text{ابتدائي}}$$

وسيكون للحجم النهائي (C نهائي) والحجم الابتدائي (C ابتدائي) قيم شك تساوي ± 0.2 مل لأن السحاحة

مرفقة فقط إلى اقرب ٠.١ مل ومن الضروري تقدير اقرب ٠.١ مل . وبذلك :

$$\Delta C = \pm (\Delta C_{\text{نهائي}} + \Delta C_{\text{ابتدائي}})$$

$$\Delta C = \pm (0.2 + 0.2) = \pm 0.4 \text{ مل}$$

الجدول ٣-٤. نماذج لقيم الأخطاء في بعض الأدوات المخبرية الشائعة

وزن	١٠×٢ جم
مصاصات	
١ مل	٠.٠٢ مل
٢ مل	٠.٠٢ مل
٥ مل	٠.٠١ مل
١٠ مل	٠.٠٢ مل
٢٥ مل	٠.٠٣ مل
٥٠ مل	٠.٠٥ مل
١٠٠ مل	٠.٠٢ مل
٢٥٠ مل	٠.٠٣ مل
٥٠٠ مل	٠.٠٥ مل
١٠٠٠ مل	٠.٠٨ مل
	٠.٠١ مل
	٠.١٥ مل
	٠.٣٠ مل
	٠.٥ مل
قراءة السحاحة	
ورقة خططة	١/٢ قسم

٢ . اذا ضربت أو قُسمت الكميات المقاسة للحصول على النتيجة النهائية ، تضاف أرقام الشك النسبية للحصول على قيم الشك السببة او الجبرئية في النتيجة النهائية . وبذلك

$$\text{اذا كانت } \frac{أ}{ب} = ج \text{ او } أ \times ب = ج$$

$$\text{فان } \pm \frac{\Delta ج}{ج} = \pm \frac{\Delta أ}{أ} + \frac{\Delta ب}{ب}$$

وعندئذ يمكن الحصول على قيمة الشك المطلقة في ج بضرب قيمة الشك النسبية في قيمة ج ،

$$\pm \Delta ج = \pm \frac{\Delta ج}{ج} \times ج$$

المثال ٤-٤ . عند معايرة ١٠.٠٠ ± ٠.٤ رمل من ١٠.١٨ ± ٠.٠٠٠٢ ص HCl نزم ٢٣.٠٢ ± ٠.٤ رمل من NaOH للمعادل . احسب صبغية NaOH ومقدار الشك هذه القيمة . وقد قيست جميع الحجم بالسحاحة . (عُينت قيم الشك في الحجم في المثال ٣-٤ بينما أعطيت قيمة الشك في قيمة ص HCl بواسطة الشخص الذي أجرى عملية التقييس) .

$$\frac{\text{مل HCl} \times \text{ص HCl}}{\text{مل NaOH}} = \text{ص NaOH}$$

$$\text{ص NaOH} = \frac{١٠.٠٠ \text{ مل} \times ١٠.١٨ \text{ ر.ص}}{٢٣.٠٢ \text{ مل}} = ٠.٤٤٢٢ \text{ ص}$$

والشك أو قيمة الشك المقدرة الكلية في ص HCl هي :

$$\pm \frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} = \pm \frac{\Delta \text{مل HCl}}{\text{مل HCl}} + \frac{\Delta \text{ص HCl}}{\text{ص HCl}} + \frac{\Delta \text{مل NaOH}}{\text{مل NaOH}}$$

$$\pm = \frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} = \frac{٠.٤}{١٠.٠٠} + \frac{٠.٠٠٠٢}{١٠.١٨} + \frac{٠.٤}{٢٣.٠٢} = ٠.٠٧٧ \pm$$

وتكون قيمة الشك المطلقة في ص NaOH هي :

$$\frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} \times \text{ص NaOH} = 0.00177 \pm 0.004422 \times \text{ص} = \pm 0.0033 \text{ ص}$$

وبذلك ، تكون صبغة NaOH بأربعة ارقام معنوية هي :

$$\text{ص NaOH} = 0.004422 \pm 0.003 \text{ ص}$$

يجب ملاحظة ان قيمة الشك في ص HCl قد شملت في امتداد الاخطاء ، وبذلك تكون $\pm 0.003 \text{ ص}$ هي قيمة الشك الكلية المقدرة في ص NaOH .

لنفترض معايرة عينات متتابعة من NaOH والحصول على متوسط ومعدل انحراف للنتائج . فيكون معدل الانحراف هذا مقياساً للخطأ العشوائي (العرضي) في القياس وقيمة ص HCl المماثلة قد استعملت كل مرة في حساب ص NaOH . وبذلك ، لن تدخل الشك في قيمة ص NaOH في هذا الخطأ العشوائي .

لتقدير الخطأ العرضي بامتداد الاخطاء المقدرة يجب الا تشمل قيمة الشك في ص HCl للاسياب المذكورة سابقا لذلك ، يكون الخطأ الجزئي العرضي المقدّر او قيمة الشك في ص NaOH هو :

$$\pm \frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} = \frac{\Delta \text{مل HCl}}{\text{مل HCl}} = \frac{\Delta \text{مل NaOH}}{\text{مل NaOH}} = \frac{0.004 \text{ مل}}{23.02 \text{ مل}} + \frac{0.004 \text{ مل}}{10.00 \text{ مل}} = \pm 0.00057 \text{ مل}$$

قيمة الشك المطلقة انعرضية هي -

$$\Delta \text{ص NaOH} = \frac{\Delta \text{ص}}{\text{ص}} \times \text{ص} = \pm 0.0025 \text{ ص}$$

وهذه القيمة اقل بقليل من قيمة الشك الكلية المقدرة او $\pm 0.0033 \text{ ص}$ (في هذه الحالة ، طبعاً ، يجب تقريب كلا القيمتين الى $\pm 0.003 \text{ ص}$ ، مما يبين أن قيمة الشك في قيمة ص NaOH المحسوبة تتحكم فيها الشك في الحجم وليس الشك في ص HCl) .

لنفترض اجراء العديد من المعايرات لهذا المحلول لهيدروكسيد الصوديوم والحصول على المتوسط التالي للصيغة ومعدل الانحراف $0.00442 \pm 0.002 \text{ ص}$. ويكون معدل الانحراف وقيمة الشك المقدرة تقريبا بنفس المقدار . عندئذ ، نستنتج ان قيمة الشك في الحجم المستعملة في امتداد الاخطاء هي تقديرات معقولة وانه لا توجد مصادر اخرى

ذات قيمة للخطأ . أما لفرضنا ان معدل الانحراف كانت قيمته ± 0.008 فمعنى ذلك انه إما ان يوجد مصدر اضافي للخطأ يجب البحث عنه أو ان الأخطاء التي قُدرت في الحجم كانت معتدلة جدا .

Questions

اسئلة :

- 1 . ناقش الحاجة لتقييم الاحصائي للنتائج التجريبية .
- 2 . ما الفرق بين صحة القياس والدقة ؟
- 3 . انتقد العبارة «دقة جيدة تعني صحة قياس جيدة»
- 4 . متى يمكن استعمال الصفر كرقم معنوي ؟
- 5 . صف انواع الأخطاء التي تقابل عادة عند وزن عينة ، وعند اجراء طريقة تجريبية ؟
- 6 . اشرح لماذا تكون المعايير هي غالباً العوامل المحددة في تثبيت الشك ؟
- 7 . ما هو الفرق بين المعدل (المتوسط) والوسطي ؟
- 8 . ما هو الفرق بين معدل الانحراف والانحراف المعياري ؟

Problems

مسائل

- 1 . عبر عن نتائج العمليات الحسابية التالية بالعدد المضبوط للأرقام المعنوية . افترض ان كل قيمة غير مؤكدة الى ± 1 في الرقم الاخير .

$$1^{\circ} . 678 + 4477 =$$

$$ب . 599 + 1689 + 2277 - 141 =$$

$$ج . 450 \times 577 \times 2345 =$$

$$د . 779 \times 0.00891 + 4456 =$$

$$هـ . (4477 - 2277) / 577 =$$

$$و . 781 \times 10^4 - 2444 \times 10^6 =$$

$$ز . (3456 \times 10^{-1}) (24 \times 10^{-7}) =$$

$$ح . 4562 \times 10^{-7} / 77 \times 10^{-3} =$$

- 2 . وزنت عينة ١٢ مرة باستخدام ميزان . وكانت النتائج كما يلي :

الوزن بالجرام

370.47	370.52
370.60	370.49
370.81	370.63
370.48	370.53
370.98	370.21

عين المعدل (المتوسط) ، والوسطي ، ومعدل الانحراف ، والانحراف المعياري . وباستخدام اختبارات الحذف ، بين اذا كان يجب حذف اى من النتائج .

٣ . فيست سماكة لوح بالنسبة للمسافة وكانت النتائج :

المسافة (سم)	السماكة (مم)
١	٢٣ر٥٢
٢	٢٤ر٦٧
٣	٢٢ر٤٧
٤	٢٣ر٧٤
٥	٢٢ر٦٧
٦	٢١ر٧٠
٧	٢٠ر٦٧
٨	١٩ر٣٤
٩	٢٧ر٢٣
١٠	٢٦ر٢٤
١١	٢٧ر٣٢
١٢	٢٣ر٥٤

عين متوسط سماكة اللوح ، ومعدل الانحراف ، والانحراف المعياري .

٤* . اجريت عملية تحليل وزني ثلاثة مرات فوجد ان الرواسب تزن ٣٤١٧ر٠ جم ، و ٣٤٢٦ر٠ جم و ٣٣٤٢ر٠ جم .

احسب المتوسط ومعدل الانحراف ، وعين ما اذا كان اى من هذه النتائج يجب حذفها .

٥ . هل يجب حذف اى من النتائج التالية لعملية معايرة اعيدت ثلاثة مرات ؟ $\frac{1}{2}$ للتركيب $\frac{1}{2}$ ، $\frac{1}{2}$ ، $\frac{1}{2}$ ، $\frac{1}{2}$.

٦* . اعيدت عملية تعيين الجلوكون في الدم ثلاث مرات فكانت النتائج كما يلي :

٦٧١ر٦ جم / ١٠٠ مل ، ٧٢٥ر٧ جم / ١٠٠ مل ، ٩٤٤ر٩ جم / ١٠٠ مل جلوكون . هل يجب حذف اى من هذه النتائج ؟

• الاجابات مدونة في نهاية الكتاب للمسابائل المميزة بهذه العلامة .

٧* استعملت ماصة ٢٥ مل (انظر الجدول ٣-٤) لنقل محلول HCl 0.008 ± 0.001 من HCl الى كأس . فكان الحجم المقلوب لمعادلة الحامض هو 0.05 ± 0.01 مل من NaOH احسب صيغة NaOH ومقدار الشك في هذه القيمة .

٨ . استعملت ماصة ٥٠ مل لنقل محلول HCl الى دورق ذي سعة محدودة سعة ٢٥٠ مل (انظر الجدول ٣-٤) حيث خفف المحلول الى ٢٥٠ مل . نقل ٢٥ مل من محلول حامض HCl المخفف بواسطة ماصة الى كأس حيث استلزم إضافة 0.04 ± 0.01 مل من محلول 0.001 ± 0.002 من NaOH لمعادلته . احسب صيغة HCl وقيمة الشك في هذه القيمة .

الفصل الخامس

العمليات التمهيدية في التحليل الكمي

Preliminary Operations in Quantitative Analysis

مقدمة

Introduction

إن العديد من العمليات المخبرية الأساسية شائع لجميع طرق التحليل الكمي . وتشمل هذه العمليات اخذ العينات ، والتجفيف ، والوزن ، والأذابة . ومن بين هذه العمليات عملية الأذابة التي لا تعتبر دائما ضرورية حيث انه يوجد العديد من العمليات الآلية تجري فيها القياسات مباشرة على العينة .

وبالنسبة للمحلل المٌجرب فإن هذه العمليات واضحة ، وغالبا ما تجري بشكل روتيني ، لدرجة ان التفكير فيها قليل . ومن جهة أخرى ، فإن عدم الاهتمام هذا ، يعتبر من سوء الحظ ، لأن التحضير الجيد للتجربة مهم بقدر القياس نفسه . وبعبارة أخرى ، فإن القياس النهائي ليس افضل من التحضير للقياس .

اخذ العينات

Sampling

إن الهدف من الحصول على عينة مناسبة هو اخذ جزء يمثل جميع المكونات وكمياتها المحتواة في جرم العينة (Bulk sample). فإذا كان جرم العينة متجانسا فليس هناك مشكلة في الحصول على عينة ذات حجم مخبري سواء كانت صلبة او سائلة او غازية . اما حينها يكون جرم العينة غير متجانس فيجب اخذ احتياطات خاصة للحصول على عينة تمثيلية . فمثلا ، يختلف محتوى الحديد في قضيب مصنوع من سبيكة حديدية بشكل واسع عبر طول القضيب ، وعلى سطحه ، وفي مركزه . فلو كان القضيب متجانسا لما كان من المهم أي جزء من القضيب اختبر كعينة ، لأن تكوينه في هذه الحالة متجانس في كل اجزائه . ولكن ، لسوء الحظ ترتكب أخطاء فاضحة في اخذ العينات ، فيضيع الكثير من الوقت والجهد في محاولة الحصول على نتائج جيدة بعينات خاطئة .

وقد يختصر جرم العينة الى حجم مخبري باختيار عرضي ، او قد يختصر طبقا لخطة احصائية تعطي كل جسيم او جزء من المادة فرصة متساوية للظهور في العينة . وعموما ، فإن اخذ العينات بطريقة احصائية يتطلب ازالة اجزاء من كل قسم في العينة . وبالتالي تجمع هذه الاجزاء وتخلط وتؤخذ منها عينة ذات حجم مخبري . وتختلف تفاصيل هذه الوسيلة العامة حسب الحالة الفيزيائية للمادة التي تؤخذ منها العينة .

اما اخذ العينات بطريقة عرضية ففيه صعوبة لان التحيز الشخصي غالبا ما يؤثر . لذلك ، يلزم بعض الأفكار المدروسة عن كيفية اجراء الاختيار العرضي قبل البدء الفعلي فيه . ويجب الا يحصل شيء للعينة قد يُغيّر من تركيبها . لذلك ، يجب سحق العينة وتمييزها وتخزينها ، بحذر شديد .

تستخدم وسائل مختلفة لاخذ عينات الغازات والمواد الصلبة والسوائل . والمخاطب غير المتجانسة مثل المستحلبات ، والبودرة ، والمعلقات ، والرذاذ ، جميعها تتطلب تعاملًا احصائيًا . اما بالنسبة للعينات المتجانسة فوسائل اخذ العينات سهلة ومباشرة .

الغازات

توجد ثلاثة طرق أساسية لجمع الغازات هي : التمدد في وعاء مفرغ ، والتدفق Flushing ، والاحلال محل

سائل . وفي جميع هذه الحالات تكون اوعية الجمع ذات حجم معروف ، وكذلك درجة الحرارة والضغط داخل الوعاء معروفان . وتكون الاوعية ، عادة ، مصنوعة من الزجاج (ويمكن استعمال مادة خاملة اخرى) ، ويجب ان تكون مجهزة بمدخل ومنفذ يمكن فتحها واغلاقها بسهولة .

ويمكن ان يكون التلوث من عينات سابقة مشكلة حقيقية ويتم التخلص منها بامرار الغاز المراد تحليله عدة مرات في الوعاء الذي يساعد تصميمه على عمل ذلك .

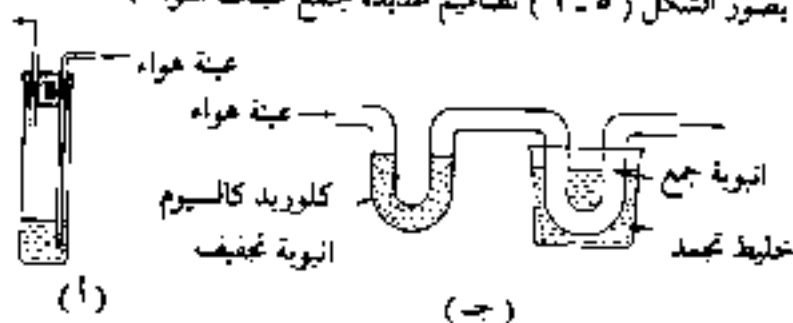
اخذ عينات من الهواء .

الهواء خليط معقد يحتوي على غازات بالاضافة الى جسيمات دقيقة . يعتمد تكوينه الحقيقي ثامنا على الموقع والبيئة التي اخذ منها . وحاليا ، وبسبب دراسات التلوث ، فإن الكثير من الجهد موجه نحو مراقبة نوعية الهواء .

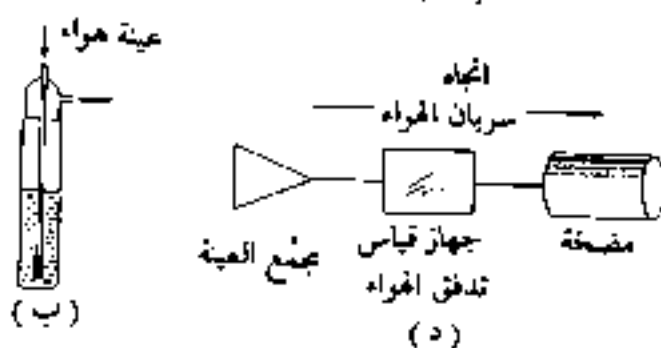
عند جمع عينات من الهواء ، وبغرض ان تميز الملوثات المذابة او المعلقة هو المطلوب ، ، يجب تحقيق هدفين :
١ . يجب استعمال جهاز ذي دقة عالية لقياس التدفق وذلك لقياس حجم عينة الهواء . ويجب تعبئة جهاز كما تُعبأ اداة زجاجية للقياس الحجمي ، لان هذه الاجهزة تمثل قياسا بالحجم .

٢ . يجب استعمال « مجمع للعينة » Sample collector مثل مرشح او محلول ماص وذلك للايقاع بالملوثات الموجودة في الهواء . ويجب تعيين الكفاءة الحقيقية للمُجمع باستخدام معايير لان القليل من المُجمعات من هذا النوع يعمل بكفاءة جمع ١٠٠٪ .

يعتبر اخذ العينات من الجو اكثر صعوبة بكثير فالعوامل الجوية مثل الرياح ، ودرجة الحرارة ، والمطر ، كلها متغيرات تصعب السيطرة عليها او التحكم فيها . ويعتمد نوع الطريقة المختارة لأخذ العينة على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الموجودة في الجو المراد نعيها . وعموماً ، تمر العينة الجوية خلال سلسلة من المرشحات الدقيقة او خلال محلول مصيدة Trapping solution . ففي الحالة الاولى تتحكم مسامية جهاز الترشيح بعملية الترشيح ، وهذه طريقة جيدة لعزل الجسيمات الدقيقة . اما في الحالة الثانية ، ففي اثناء مرور العينة الجوية خلال عمود لمحلول يحدث تفاعل كيميائي يتصيد المكونات المطلوبة . بصور الشكل (٥ - ١) تصاميم عديدة لجمع عينات الهواء .



(أ)



(ب)

الشكل (٥ - ١) . جمع عينات هواء

(أ) محلول مصيدة باستعمال ماص

مسامي (ب) و (ج) باستعمال

مصيدة باردة و (د) بترتيب عام

لماص ، وجهاز لقياس التدفق

ومضخة .

السوائل .

تؤخذ عينات السوائل النقية أو المتجانسة بطريقة مباشرة ، وفي العادة يمكن استخدام أي جهاز لا يحرز تفاوتا أو تجانس العينة . الا انه من الجيد التعامل احصائيا حتى مع السوائل النقية .

اما مخاليط السوائل غير المتجانسة فهي تمثل مشكلة اكثر صعوبة وتعتمد الوسيلة المستخدمة على ما اذا كان الخليط معلقا ، او مستحلبا ، او خليطا لمظاهر سائلة غير متمترجة ، او سائلا يحتوي على بقايا صلبة . كما ان تعقيدات اخرى تنشأ اذا كان الخليط السائل غير ثابت (مستحلب مثلا) ، او يحتوي على مكونات متطايرة ، او يحتوي على غازات ذائبة .

وعموما ، تسحب السوائل بطريقة عشوائية من أعماق مختلفة ومن جميع المواقع في العينة السائل . وهذه العينات يمكن تحليلها منفصلة او مجمعة لتعطي عينة مركبة ممثلة احصائيا للعينة الاصلية .

المواد الصلبة .

اذا كانت المادة الصلبة متجانسة يمكن اختيار أي جزء منها واعتباره ممثلا لجرم العينة . اما بالنسبة للمادة الصلبة غير المتجانسة فيجب وضع خطة واعية تسمح احصائيا بالاختيار مع جميع الأجزاء من جرم المادة الصلبة . ويمكن اخذ العينة يدويا او ميكانيكيا بواسطة ماكينة اخذ العينات . وتفيد الطريقة الميكانيكية عندما يكون جرم العينة كتلة ضخمة .

ليس من الممكن دائما اختيار عينة تكون احصائيا ممثلة لجرم العينة . فاذا نظرنا الى المهمة الصعبة لتحديد تركيب قشرة القمر بنضح ان الاختيار الاحصائي لعينة تمثل سطح القمر ليس ممكنا . ومن الكعبة المحدودة من الصخور القمر وتراه قد كانت عملية اخذ العينات صعبة جزئيا على الحجم وجزئيا على الحالة الفيزيائية .

كذلك فان لحجم الجسيمات تأثيرا عند اخذ العينات لمادة صلبة ، لانه قد يختلف تركيب الجسيمات ذات الحجم المختلفة . وعموما ، يتطلب تحويل عينة ضخمة الى عينة مناسبة للتحليل ؛ أولا ، اختصار العينة الى حجم جسيمات موحدة ، وثانيا ، اختصار كتلة العينة . ويتم الحصول على حجم موحد بوضع العينة اما في كسارات Crushers ، او طواحين Mills ، او ساحقات Pulverizers ، او هاونات Mortars . ويمكن استعمال التاخل ايضا . ومهما كانت الطريقة ، فانه من الضروري التأكد من ان هذه العمليات لا تؤدي إلى ادخال أي تلوث في العينة .

إن الجزء الهام جداً في تحليل صخور القمر ، أو أية مادة ، بعيداً عن الأرض ، هو إثبات وجود ، أو عدم وجود ، مادة عضوية فيها . وقد بين تقرير حديث عن تحليل حجر نيزكي الحاجة الى التعامل بحذر مع العينات ، لمنع التلوث العضوي على الأرض . وهذا موضح في المثال التالي .

يبين الشكل ٥ - ٢ كشفاً بالعمليات المتتابعة التي نصف طريقة اخذ عينة استخلعت على حجر نيزكي (تاريخ السقوط ٨ فبراير سنة ١٩٦٩ ، وتاريخ جمع العينة ١٥ فبراير سنة ١٩٦٩ ، وتاريخ التحليل هو ١ مارس و ١٠ مارس سنة ١٩٦٩) . كانت العينة ذات شكل بيضوي وبلغ وزنها ٢٥ كغم .

اخذ جزء بزن ٢٥٠ جم ، واخذت أجزاء من سطحه ، ومن داخله للتحليل . وقد مثلت الأجزاء السطحية عمفا بحوالي ٢٥ ر . بوصة وتضمنت كل قشرة الانصهار وكسرا سطحيا حديثا .

جرء وزنه ٢٥٠ جم

٤٠ جم قشور سطحية

تجرى معها طريقة مماثلة لما

يحدث مع الشرحات الداخلية -

٢٠٠ جم من شرحات داخلية

(١ - ١/٤ بوصة) مفسولة بالثيانول

MeOH

نغث للصخور

بودرة ١٢٠ شبكة (120 Mesh)

CH₃OH benzene (1 : 3)

(مع الإهتراف فوق السمي)

المذيب العضوي

نخلص من المذيب بالمُخَرِّج
الدوراني

كروماتوغرافيا العمود

الجزء في الهيدرات

GC-MS analysis

الجزء في البنزين

GC-MS analysis

الجزء في MeOH

لتحليل

الأحماض الدهنية

إزالة المذيب

BF₃·MeOH

استرات المثيل

Methyl esters

TLC⁺

*GC-MS analysis

المنقى

(لتحليل الهيدروكربونات والأحماض الدهنية)

HF:HCl (1:1)

40% - 40%

منقى

استخلص

بالبنزين

والكحول الميثيلي

HF-HCl

محلون

استخلص

بالبنزين

اجمع كلا المستخلصين

كروماتوغرافيا العمود

كما مع المستخلص العضوي الأصلي

*GC-MS تعني كروماتوغرافيا الغاز مع طيف الكتلة .

TLC⁺ كروماتوغرافيا الطبقة الدقيقة .

الشكل (٥ - ٢) وصف تايبي لتحليل عينة حجر نيزكي . نقلا عن

(J. Han, B.R. Simoneit, A.L. Burlingame, and M. Calvin, Nature 222, 364 (1969).

وقد اجريت كل العملية والعمليات التالية في حجرة نظيفة يمر خلالها باستمرار تيار من الهواء المرشح النظيف .
ويصف كشف العمليات المتتابعة بعضا من تفاصيل الطريقة ، اما النتائج الحقيقية فيمكن ايجادها في المرجع . وقد
استنتج من هذه النتائج ان المادة العضوية الموجودة في طبقة السطح لهذا الحجر البازلي هي من اصل بيولوجي ، ولا يمكن
ان تكون سوى تلوث ارضي حدث اثناء الفترة القصيرة من الوقت قبل الجمع (٨ - ١٥ فبراير) . ولما كانت العينة ملوثة
فإنه من المشكوك فيه استنتاج أية استنتاجات بالنسبة لكون المادة العضوية موجودة اصلا في العينة .

تعطى طرق اخذ العينات بطريقة صحيحة فقط معلومات مفيدة . ويصرف النظر عن مدى دقة أو اتقان العمليات
الكيميائية أو القياسات ، فان النتائج المجموعة لن تكون افضل من نوع العينة المأخوذة .

وقد تتضمن عملية اخذ العينات الصلبة كتلا كبيرة ، مثل حمولة عربة قطار من الفحم ، او كميات ضخمة من
اصناف صغيرة مثل حبوب صيدلانية . ففي عمليات ضبط الجودة في صناعة الحبوب الصيدلانية ، يتفنى بشكل
عشوائي ، عدد كبير من الحبوب ، حيث توزن ثم تسحق لتصبح بودرة ، ثم تؤخذ كمية موزونة من البودرة للتحليل ،
ونعطي النتائج على اساس نتيجة كل حبة .

العينات الطبية .

العينات الطبية غالبا هي دَم ، او مصل ، او بلازما ، او سائل نخشوي Cerebrospinal fluid ، او عصارة معدية
Gastric juice ، او ماء استسقي Ascitic fluid في التجويف البطني Abdominal cavity ، او عصارة غشاء الرئة في
تجويف الصدر Pleural fluid in the chest cavity ، او السائل المزلق في المفاصل Synovial fluid in joints ، او سحروج
التصريف Draining wounds ، او بول ، او انسجة . وغثل كل من هذه العينات مشكلاتها الخاصة ، فيما يتعلق بجمع
العينات والتعامل معها . لكن التعامل مع التفاصيل لا يقع ضمن مجال هذا الكتاب .

بواجه الكيميائي التحليلي ، او المحلل في التحليل الطبي ، موقفاً لا يواجهه عادة في التحليل الصناعي او التحليل
البيئي . ذلك ان شخصا آخر هو المسئول عن جمع العينات . فالطبيب ، او الممرضة ، او الفني الطبي ، يحصل على
العينة ، ويجب على المحلل ان يعتمد على مقدرتهم العملية في جمع العينة والتعامل معها . فمثلا ، عند جمع عينات الدم ،
أو غيره من العينات الفسيولوجية يجب على الشخص المسئول عن جمع العينات ان يكون مدركا للاحتياطات التالية :

- ١ . يجب التقليل من تجميد سريان العصارة في الشخص لأن اطالة التجميد قد تغير القيم الكيميائية .
- ٢ . عدم اخذ عينات من العصارة ، في معظم الحالات ، اثناء اعطاء محاليل في الوريد .
- ٣ . مراعاة النظافة المتناهية للمحاقن .
- ٤ . يجب ان يكون النوع المستعمل في نقل العينة نظيفاً للغاية . واذا اضيفت مضادات للتخثر تخلط مع العينة خلطا
جيذا ويعلم المحلل بذلك .

- ٥ . يجب ان تكون العينة كافية لتسمح للمحلل للقيام بالتحليل . ونحتاج الاختبارات المختلفة الى كميات مختلفة من العينات ، وبالتالي يلزم ان يكون الفني الذي يجمع العينات مدركا لذلك .
- ٦ . ليس للمحلل سيطرة على غذاء المريض وبيئته ، وما إلى ذلك . ومستويات المكونات لمعظم العينات الطبية تكون في المتوسط : كما ان العوامل المذكورة أعلاها تأثير ملموس على هذه المستويات . هذه الاسباب فانه من مسئولية الشخص الذي يجمع العينات ان يضبط هذه العوامل .
- ٧ . يعلم المحلل بأية خطوات خاصة اتخذت لحفظ العينة وخاصة اذا اضيفت مواد للعبئة .
- ملخص .

نسمح ببعض الطرق التحليلية بإجراء القياسات دون اتلاف او تغيير العينة بينما تستهلك الطرق الاخرى كل العينة او تتطلب فقط كميات ضئيلة من مادة العينة . كذلك من الممكن تحليل السطح بالوسائل الالية . وهذه الطريقة يمكن تعيين عشوائية سطح العينة الكلي .

وباختصار ليس من الممكن وصف مجموعة من الطرق العامة لأخذ عينات لجميع المواد تحت كل الظروف . الا ان الهدف في جميع الحالات هو اخذ العينات احصائيا ، واستعمال المعرفة الكيميائية العامة ، والتعاون بين المحلل والشخص الذي يزود بالعينات . ويتوافر العديد من المصادر لتساعد المحلل على اختيار طريقة اخذ العينات ، وهذه تشمل الطرق العامة* ، والطرق الطبية** ، وطرق البيئة للهواء + ، وطرق البيئة للماء ‡ .

Drying

التجفيف

بمجرد الحصول على العينة ، يتقرر ما اذا كان التحليل يجري على العينة مباشرة او بعد تجفيفها . فمعظم العينات تحتوي على كميات مختلفة من الرطوبة ، وذلك اما لان العينة متضمنة او لا متضمن الماء على سطحها . واذا حللت العينة كما هي عند استلامها ، يعامل الماء كجزء من تكوين العينة ، وعند التعامل مع العينة يجب ان لا يحدث نقص او كسب

- * P.D.LaFleur, Ed. "Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis," Vols. 1-2, NBS Publication 422, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).
- I.M.Kofthoff, P.J. Elving, E.B.Sanden, "Treatise on Analytical Chemistry," Parts I to III, Wiley - Interscience, New York, 1963.
- ** J.S. Annino, "Clinical Chemistry: Principles and Procedures" Third ed., Little Brown and Co., Boston, 1964.
- M.M. Winrobe, "Clinical Hematology," Lea and Febiger, Philadelphia, 1961.
- + P.O Warner, "Analysis of Air Pollutants," J. Wiley & Sons, New York, 1976.
- A.C.Stern, Ed., "Air Pollution," Academic press, New York, 1968.
- ‡ "Standard Methods for the Examination of Waste Water," 13th ed., American Public Health Association, New York, 1970.
- W. Leithe, "The Analysis of Organic Pollutants in Waste Water," Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1973.

للماء قبل التحليل . اما تحليل العينة جافة فيعني ان الماء قد ازيل . ونتم ازالة الماء بتسخين العينة في فرن او بواسطة مصباح بنزن او ميكرو . وستبين الوسائل المثبتة هذا المصدد في الفصل الخاص بالطرق المخبرية .

ولما كانت الحرارة تستعمل للتجفيف ، فمن الممكن ان تتحلل العينة او تزال المكونات المتطايرة منها . وفي بعض الحالات قد يكون التجفيف حقيقيا ، بينما في معظم الحالات الأخرى يعني التجفيف ازالة الماء .

وكثيرا ما تتم طرق التجفيف بحيث تزال كمية ثابتة من الرطوبة . ومثال ذلك ، ازالة الماء من هيدرات ثابتة معلومة التركيب بالتسخين الى درجة حرارة معينة . وتتطلب ازالة بقية ماء التميؤ Water of hydration التسخين المستمر عند درجة حرارة مرتفعة . ويعتبر التجفيف الى حالة تميؤ معروفة ، مثالا للحصول على تجفيف قابل للتكرار ، بينما ازالة الماء تماما تنتج حالة جفاف مطلق .

وبصرف النظر عن الحالة المستعملة ، يجب ان يكون التعامل مع العينة المجففة سريعا ، ويجب حفظها في غياب الماء . يضاف الى ذلك ان العينة الساخنة يجب ان تبرد ، ويتم التبريد عادة في مجفف قبل الوزن .

الوزن

Weighting

توصف طريقة وزن العينة بالتفصيل في الفصل الخاص بالاساليب المخبرية . ويعتبر هذا القياس في التحليل العادي واحداً من أصعب القياسات التي يمكن اجراؤها في المختبر .

يوزن في العادة ثلاث عينات ، ونجرب التجربة على كل واحدة منها على حدة . او نوزن عينة ونذاب في حجم معلوم في دورق محدود الحجم ، ثم تؤخذ حجوم من هذا المحلول للتعين الكمي . ويعتمد وزن العينة التي تؤخذ فعلا على مستوى تركيز المواد المراد تعيينها في العينة .

الاذابة

Dissolving

وتلي خطوة الوزن ، عادة ، عملية الاذابة . فاذا كانت العينة قابلة للذوبان في الماء فان المشكلة تعتبر محلولة ، ولو ان العينة تتعيا أحيانا لتكون اكاسيد مائية غير ذائبة . وتذوب المواد العضوية ، عادة ، في المذيبات العضوية او مخاليط المذيبات العضوية والماء اذا لم يكن الماء وحده مذيبا مناسباً . وبالرغم من ان الماء اكثر المذيبات سهولة في الاستعمال ، الا ان هناك العديد من الطرق الكيميائية والآلية التي تتطلب استعمال مذيبات ذات تركيب معين . كما انه في حالات اخرى تكون عملية الاذابة غير مطلوبة . فمثلا ، في الابتعاث الذري ، حيث تتم اذابة العينة بواسطة قوس او شرارة ثم تحليل الطاقة المنبعثة الناتجة آليا ، يمكن استعمال صلب او سائل مباشرة . وهناك خطوط عريضة عامة تتعلق باذابة الاملاح في الماء وهي ملخصة في الجدول ٥ - ١ .

وقد نتج عن التكنولوجيا الحديثة عدد هائل من السبائك والمخاليط العضوية وغير العضوية . وعند التعامل مع مثل هذه العينات تكون خطوة الاذابة ليست مجرد اتباع قواعد ذوبانية الاملاح . فاذا كان الجزء العضوي من الخليط هو الذي يراد تحليله يجب اتباع طرق ومذيبات الكيمياء العضوية . اما بالنسبة للتحليل غير العضوي ، فلذا لم يكن الماء مذيبا مناسباً فيجب اذابة العينة في حمض او صهرها مع مساعد صهر Flux .

المعالجة بالاحماض .

هناك اسئلة كثيرة تطرح عند استعمال الاحماض ، فهل هناك حاجة لحمض مؤكسد او غير مؤكسد ؟ ما هو نوع الايون المرغوب فيه ، او المناسب اكثر في المحلول ؟ ما هي الخواص الكيميائية للعينة ؟ وهل من الضروري التخلص من الزيادة من الحمض ؟ .

وهنا تبرز الحاجة الى معرفة التفاعلات غير العضوية والمعرفة الكيميائية العامة للاجابة على هذه الاسئلة . فمثلا ، لا يستعمل حمض الكبريتيك H_2SO_4 لاذابة عينة تحتوي على ايون او معدن الباريوم ، كما لا يستعمل حمض الهيدروكلوريك HCl لاذابة عينة تحتوي على معدن الفضة او ملح الفضة . وفي مواقع اخرى يجب عدم المعالجة بحامض لان العينة قد تتطاير . فمثلا ، معالجة عينات الكربونات والكبريتيد مع الحمض يمكن ان تؤدي الى فقد CO_2 او H_2S الا اذا اتخذت ترتيبات لحصر هذه الغازات . اما اذا كان التحليل غير معني بمحتوى الكبريتيد او الكربونات في العينة ، فعندئذ لا توجد صعوبة . وفي بعض الحالات ، لا يمكن استعمال الحمض لانه يتسبب في ان اجزاء من العينة تصح غير فعالة وليس لها دور في التفاعل وذلك عادة بسبب تكوين غلاف من الاكسيد

انه لمن الصعب وصف ظرف الحمض اللازم لاذابة عينات غير عضوية ، لانه ليست جميع العينات معادن نقية بسيطة ، او اكاسيد معادن او سبائك . فمثلا ، قد تحتوي سبيكة حرارة مرتفعة على ثلاثة عشر معدنا مختلفا شاملة عناصر مثل Zn, W, Ta, Nb والاثيرة النادرة . وفي بعض الاحيان تستعمل طريقة لاذابة جزء من العينة وتستعمل طريقة اخرى لاذابة الباقي .

وكدليل عام ، فانه من المفيد تقسيم الظروف الخاضعة العامة تبعاً لكونها مؤكسدة او غير مؤكسدة . فالاحماض غير المؤكسدة هي HCl ، وحمض الكبريتيك المخفف H_2SO_4 وحمض البيروكلوريك $HClO_4$ ، بينما الاحماض المؤكسدة هي حمض النيتريك HNO_3 ، وحمض الكبريتيك المركز ، الساخن ، وحمض البيروكلوريك المركز الساخن .

المجلد ٥ - ١ : الخطوط العريضة العامة لذائبية الاملاح غير العضوية .

تذوب الاميتات جميعها عدا اسبينات الفضة $Ag_2C_2H_3O_2$ والزئبق $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ فهي شحيحة الذوبان .

الزربحات ، والبورات ، والكربونات جميعها عديمة الذوبان عدا املاح K^+ ، Na^+ ، NH_4^+ تذوب بيكربونات هذه العناصر الثلاثة وبيكربونات Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Ca^{2+} ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Mn^{2+} .

يذوب العديد من البورات في محلول NH_4Cl وجميعها تذوب في الاحماض الساخنة المخففة .

اية املاح هذه الالبونات مع معادن ثلاثية او رباعية التكافؤ تتعياً كلها في الماء لدرجة انه يمكن اعتبارها غير موجودة .

جميع الفلوريدات عديمة الذوبان عدا فلوريدات Ag^+ ، Sn^{2+} ، NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ ، FeF_3 قليل الذوبان ، ولكن ، مثل بقية المعادن ، يكون الحديد ايونا معقداً ذاتياً مع الزيادة من F^- .

جميع الاكسالات لا تذوب عدا اكسالات NH_4^+ ، Fe^{2+} ، K^+ ، Na^+ . كما يذوب عدد من معقدات الاكسالات مع المعادن الاخرى .

جميع الكرومات لا تذوب عدا كرومات Fe^{3+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Ca^{1+} ، NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ جميع الكبريتيدات لا تذوب عدا $(NH_4)_2S$ ، K_2S وتذوب SrS ، BaS ، MgS ، CaS بقله في الماء .

جميع الفوسفات لا تذوب في الماء عدا فوسفات Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ تذوب فوسفات القلويات الارضية في الاحماض ولكنها لا تذوب في المحاليل المتعادلة او القاعدية .

لا تذوب كلوريدات وبروميديات Hg^{2+} و Ag^+ ويوديدات Ag^+ و Hg_2^{2+} و Hg^{2+} و Pb^{2+}

$HgBr_2$ و $PbBr_2$ و $PbCl_2$ تذوب بقله في الماء . بعض الهاليدات القاعدية لا تذوب مثل $SbOCl$.

تذوب النيوسينات عدا نيوسينات Ag^+ و Pb^{2+} و Hg_2^{2+} و Hg^{2+}

تذوب الكبريتات عدا $BaSO_4$ و Hg_2SO_4 و $PbSO_4$ و $SrSO_4$ و $CaSO_4$ فهي قليلة الذوبان . وبعض الكبريتات القاعدية لا تذوب مثل $(BiO)_2SO_4$.

الكبريتيتات Sulfites تشبه بشكل عام الكربونات $MgSO_3$ قليل الذوبان .

جميع النترات تذوب عدا القليل من الاملاح القاعدية مثل $BiONO_3$. لا يوجد نترات للزرنيج او القصدير الرباعي التكافؤ (IV) .

جميع النيتريتات Nitrites تذوب عدا نيتريت الفضة $AgNO_2$ الشحيح الذوبان .

وتتميز النيتريتات بأنها عديمة الثبات تجاه التأكسد او الاختزال .

اذابة المعادن في احماض غير مؤكسدة هي عملية احلال للهيدروجين . لذلك ، فان أية خطة لربط قدرة المعادن على احلال الهيدروجين يمكن أن تستعمل للتنبؤ كيقيا بالذوبان . ومثل هذه الخطة متضمنة في جدول جهود الاختزال القياسية Standard Reduction Potentials (انظر الملحق الرابع والفصل العاشر) ، فالمعادن تحت الهيدروجين في السلسلة تذوب في الحامض غير المؤكسد . وتوجد شواذ ، وهذه عادة بسبب وجود ظرف غير فعال ، او تكوين طبقة اكسيد ، او تكوين ملح غير ذائب .

بإختصار ، يذيب HCl المعادن الموجودة فوق الهيدروجين واملح الاحماض الضعيفة والعديد من الاكاسيد . اما احماض H_2SO_4 و $HClO_4$ فهي مفيدة للمعادن فوق الهيدروجين مع القارق في ذوبانية الاملاح المتكونة . وغالبا ما يؤدي استخدام H_2SO_4 المركز مع التسخين الى اذابة المعادن تحت الهيدروجين ، إلا انه يجب مراعاة ذوبانية الاملاح المتكونة . ويذيب حامض النيتريك المعادن الموجودة في الجدول فوق الهيدروجين وتحت ، لان قوته المؤكسدة تختلف تبعاً لما إذا كان الحامض مركزاً أو مخففاً . وعسوماً فان المعدن يتأكسد الى أعلى حالات تأكسده ، الا في حالة بعض المعادن مثل Al و Cr التي تصبح غير فعالة ، وفي حالة معادن اخرى (Sb ، Sb ، W) التي تكون أحماضاً غير ذائبة . كذلك ، تذوب املاح الكبريتيد واملح الانيونات القابلة للتأكسد في حامض النيتريك . وقد تكون الظروف المؤكسدة هي التي نحصل عليها باستخدام حامض البيركنوريك $HClO_4$ الساخن المركز الذي يذيب جميع المعادن الشائعة .

وغالباً ما يكون استعمال خليط من الأحماض مفيداً . وأكثر المخاليط شيوعاً هو الماء الملكي (٣ : ١ : $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$) . ففي هذا الخليط يحتفظ كل حامض بمزاياه الخاصة ، حيث يقدم HNO_3 القوة المؤكسدة ، بينما يقدم HCl الحامضية القوية والمقدرة على تكوين معقدات . ذلك لأن أيونات بعض المعادن تحتفظ بذوبانيتها فقط في وجود مفاعلات تؤدي إلى تكوين معقدات . وفي الواقع ، إن هذه الطريقة جيدة لإذابة أملاح أيونية لا تذوب بطريقة أخرى . وأحياناً تؤدي إضافة البروم أو فوق أكسيد الهيدروجين إلى الأحماض المعدنية إلى زيادة تأثير هذه الأحماض كيميائياً . والميزة الإضافية الناتجة عن مثل هذه الإضافات هي الأسراع في أكسدة وبالتالي إنلاف المواد العضوية في العينة .

يتفرد حامض الهيدروفلوريك HF بوضع خاص ، ذلك أنه حامض ضعيف وحامض غير مؤكسد ، إلا أنه مفيد لإذابة عينات معينة . فإذا لم يكن تعيين السليكا مطلوباً ، لتحليل عينات السليكات بسهولة بواسطة HF وتطهير السليكا على شكل SiF_4 . ويتميز HF على HCl في أنه يعطي أيون F^- الذي يعتبر أيوناً جيداً لتكوين المعقدات . ولكن في حالات معينة يمكن أن يكون المعقد المتكون صعب التحلل مما قد يؤثر على الخطوات الكيميائية التالية . ولأن HF قد يسبب جروحاً بالغة إذا ما لامس الجلد فإن الطريقة المربحة لخلق ظروف HF تكون بإضافة NaF إلى محلول العينة في HCl .

وعندما يكون حامض البيركلوريك ساخناً ومركباً فهو مؤكسد قوي . فإذا سخن محلول تخفف حتى الغليان وتبخّر الماء يبطئ تزداد القوة المؤكسدة بالتدريج حتى تصل إلى حدها الأقصى عند ٧٢٪ حامض ، عند هذه النقطة يقطر خليط ازبوتروبي . والمزايا الأخرى لحامض البيركلوريك هي تكوين أملاح البيركلورات القابلة للذوبان تماماً ، وأنه يعمل كعامل لتزع الماء ، وأن الحامض المركز الساخن يؤكسد المواد العضوية بسهولة وذلك ما يسمى بطريقة الاحراق الرطب Wet ashing وتستخدم خليطاً من HNO_3 و HClO_4 وتتطلب التعامل بحذر لأن الطريقة الحافظة قد تؤدي إلى انفجار مروع . ويضاف حامض النيتريك أولاً ، ثم يسخن ويبرد ، ثم يضاف خليط $\text{HClO}_4 \cdot \text{HNO}_3$ ، وبذلك ، فإن حامض النيتريك يعمل كقوة معدلة بأكسدة المركبات الأكثر نشاطاً عند درجات حرارة أقل .

وغالباً ما تتطلب المعادن والصخور معالجة خاصة ، مثل السليكات ، والكبريتيدات ، والفسفات ، والكربونات والكبريتات والمعادن المقاومة للحرارة والأكاسيد ، وتزداد الصعوبات إذا كان تحليل الأنيون أيضاً مطلوباً حيث بعض الأحماض المستعملة يمكن أن تسبب تطاير هذا الجزء من العينة بسهولة .

المعالجة بصهور (مساعد صهر) Flux Treatment

هذه المعالجة هي ثاني طريقة عامة للإذابة ، وهي أقوى وأكثر فعالية من المعالجة بالحامض لسببين ، الأول ، أنه لما كان مساعد الصهر هو وسط ملحي منصهر ، فإن درجات الحرارة اللازمة لخلق الظروف المناسبة (٣٠٠ - ١٠٠٠ °م) أعلى بكثير من الممكن عند المعالجة بالحامض . والثاني ، أن هناك تركيزاً أكبر من المادة المتفاعلة على اتصال بالعينة . وتكون مزايا الظروف المؤكسدة أو غير المؤكسدة غير مفقودة لأنه توجد صهورات (مساعدات صهر) تؤدي إلى كلا هذين الطرفين .

إن المصاعب في استعمال الصهورات عديدة . فهي تحتاج إلى أوعية خاصة يمكن أن تتحمل درجة الحرارة كما تتحمل ظروف التفاعل . ومن مواد البواتق الأكثر شيوعاً Pt و Ag و Ni و Au و Fe . إلا أنه يجب معرفة مدى فاعلية ونشاط الصهر قبل اختيار البوققة المناسبة . وعند انتهاء عملية الصهر وبعد التبريد ، تذاب المادة الصلبة عادة في الماء أو في حامض مخفف . فيكون محتوى المحلول الناتج من الملح عال جداً الأمر الذي يجب أن يؤخذ في الاعتبار في الخطوات

الكيميائية والالية التالية . ومن المصاعب الاخرى : الشوائب التي يمكن ان يسببها ادخال الصهور ، والتطاير نتيجة ارتفاع درجة الحرارة ، والفقد الناشيء عن التناثر كنتيجة للتفاعل .

يبدون الجدول (٥ - ٢) الصهورات الشائعة تبعا لخواصها المؤكسدة او غير المؤكسدة ، ويبدون الجدول بعض تطبيقاتها كذلك . كما يمكن تقسيم الصهورات تبعا لما اذا كانت تنتج ظروفًا حامضية او قاعدية . فالكربونات ، والهيدروكسيدات ، والبيروكسيدات تؤدي إلى ظروف قاعدية ، بينما أكسيد اليوريك والبيروكسيدات تعطي ظروفًا حامضية .

تحلل المادة العضوية . يمكن ان تتحلل المادة العضوية بطرق عديدة . وتعتمد الطريقة المختارة نهائيًا على ما اذا كان المطلوب تحليل المادة العضوية او مجرد ازلتها .

ان طريقة الاحراق السائل ، المذكورة سابقًا ، والتي يستعمل فيها $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ تقضي تمامًا على المادة العضوية . ومن المفاعلات الكيميائية الاخرى التي يمكن استعمالها معدن الصوديوم في الامونيا السائلة ، وحامض النيتريك المدخن ، والاحراق الجاف . والاحراق الجاف هو ايسر الطرق اجراء حيث توضع العينة عادة في بوتقة مفتوحة او صحن وتسخن لدرجة الاحمرار في وجود الهواء او الاكسجين الى ان تتأكسد كل ائام الكربونية . وتتطلب طبيعة الطريقة بعض السيطرة لمنع فقد الجزء المطلوب من العينة بالتناثر او بالتطاير .

الجدول ٥ - ٢ : الصهورات الشائعة

الصهور	البوتقة	التطبيق
		غير مؤكسدة
Na_2CO_3	Pt	سليكات ، فوسفات ، كبريتات Silicates, Phosphates, Sulfates
NaOH	Au, Ni, Ag	سليكات ، كربيدات السليكون Silicates, Silicon Carbides
KOH	Au, Ni, Ag	سليكات ، كربيدات السليكون Silicates, Silicon Carbides
B_2O_3	Pt	سليكات ، اكسيدات Silicates, Oxides
NH_4Cl	Ni	سليكات (تعرف الطريقة بطريقة J. Lawrence Smith
CaCO_3		لتحليل المعادن الغلوية .)

مزكسة	
الظروف المزكسة الشائعة للعينات سهلة	Na_2CO_3 مختلط مع KNO_3 ، Pt, Ni
التأكسد مثل Sb, S, Cr, Fe	أو KClO_4 ، أو Na_2O_2
الكبريتيدات ، والسبائك عديدة الذوبان في	Fe, Ni
الاحماض مثل :	(not Pt)
$\text{Ferrochromium, ferrotungsten,}$	
$\text{Ni, Mo, W, and Pt alloys.}$	
أكاسيد غير دائبة ، و عينات تحتوي على	Pt, porcelain -
أكاسيد ، وخام الحديد ، وهوسفات	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Th, Hf, Zr.	

Questions

الاسئلة

- ١ . اشرح لماذا تتطلب العينات غير المتجانسة طريقة اخذ العينة احصائيا بينما لا تحتاج العينات المتجانسة لذلك .
- ٢ . اقترح طريقة مناسبة للحصول على عينة ممثلة لحليب المغنيسيا (معلق من MgO في الماء) .
- ٣ . ما نوع المشاكل التي تواجه عند الحصول على عينات ممثلة للغازات ؟ للسوائل ؟ للرواذا ؟ للمعلقات ؟
- ٤ . يوجد الرصاص في البيئة كمجسيمات دقيقة . ما نوع الطريقة التي يجب ان تستعمل للحصول على عينة جوية ممثلة لتعريف الرصاص ؟
- ٥ . عند اخذ عينات هواء بالاجهزة المينة في الشكل (٥ - ١) لماذا لا نوضع المضخة امام مجمع العينة ؟
- ٦ . لماذا من الضروري ان يراقب بعناية معدل التدفق عند اخذ عينات الهواء ؟
- ٧ . اذا كان الهواء يحتوي على جزء من المليون Pb في لتر من الهواء ، فكم لترا من الهواء يجب ان نمرر في محلول للايقاع بالرصاص لكي نحصل على ١ جم من الرصاص ؟
- ٨ . اشرح لماذا يفضل اختصار عينة صلبة غير متجانسة الى حجم جسيمات موحد ؟
- ٩ . ما مقزى أن يقدم تقرير عن تحليل على اساس ١ كجم استلم ؟
- ١٠ . انتقد العبارة ، « التجفيف القابل للتكرار هو نفسه كالتجفيف المطلق » .
- ١١ . اقترح عدة اسباب لفائدة المجففات للكيميائي التحليلي .
- ١٢ . اقترح طريقة لاذابة كل ما يلي :

أ . $\text{Fe (NO}_3)_3$	و . خام الحديد
ب . Na_2CO_3	ز . Zn
د . BaSO_4	ح . سبيكة (Cu-Zn-Sn) Brass
هـ . سيليكات الصوديوم	ط . دم تجفف
	ي . صوف

الفصل السادس

مقدمة للتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية

Introduction to Chemical Reactions in Analytical Chemistry

Scope

المجال

خلال تطور الكيمياء التحليلية ، توفرت طرق على أخرى من حيث التطبيقات العملية . والعديد من هذه الطرق قديم ، ويوصف بأنه كلاسيكي . وتتميز معظم الطرق الكلاسيكية بأنها مبنية على تفاعلات كيميائية أكثر منها على خواص فيزيائية .

وتعتمد كيمياء هذه التفاعلات أساسية لتطوير فهم الطرق الكيميائية والاولية الحديثة للتحليل أو القياس أو الفصل . وبالتالي ، يجب توجيه انتباه كبير تجاه مناقشة هذه التفاعلات . وعند تقديم الوسائل الآلية مستصبح العلاقات بين الاستجابة الآلية ، وكيمياء المحلول أو العينة ، وكيفية استعمال النتائج للتحليل واضحة . وتنقسم التفاعلات الكيميائية ذات الأهمية التحليلية إلى أربعة أقسام :

١ - تفاعلات احماض وقواعد .

٢ - تفاعلات ترسيب ، قياس وزني ومعايرة .

٣ - تفاعلات أكسدة واختزال .

٤ - تفاعلات تكوين مترابكات .

Completeness Of Reaction

اكتمال التفاعل

فيما يلي قائمة بالمتطلبات اللازمة لكي يكون التفاعل مناسباً للاستعمال في التحليل الكيميائي :

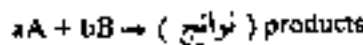
١ - يجب أن يكون التفاعل محدوداً . فإذا لم يحدث ذلك فإنه لا يوجد أساس لحساب كميات المواد المتضمنة في التفاعل .

٢ - يجب أن يحدث التفاعل الكيميائي بسرعة . فإذا لم يكن سريعاً يستغرق اكتمال التحليل وقتاً كبيراً ، وهذه الخاصية ذات أهمية خاصة في عمليات المعايرة حيث المطلوب هو تفاعل كامل بعد كل إضافة من المادة المعايرة .

٣ - يجب أن يكون التفاعل كميّاً . وعموماً ، فإن هذا يعني أن التفاعل يجب أن يكون ٩٩.٩٪ كاملاً .

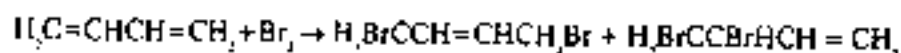
٤ - وجود طريقة سهلة لتتبع سير التفاعل أو لتعيين متى يكتمل التفاعل .

وبشكل عام ، يمكن تمثيل تفاعل ما بالمعادلة :



وليس من الضروري معرفة ما هي النواتج للتفاعل ليكون مفيداً طالما أن نسبة التفاعل (a/b) تبقى ثابتة . فمثلاً ،

لننظر إلى تحليل ١ ، ٣-بيوتاديين 3-butadiene ، بالإضافة البروم :



ينتج عن التفاعل ناتجان مختلفان يحتويان على البروم . وقد تتغير نسبة الكميات الناتجين تبعاً لمحيط التجربة ، ولكن النسبة ١ : ١ من Br إلى ١ ، ٣-بيوتناديين تبقى ثابتة . لذلك ، يمكن تعيين كمية البيوتناديين في العينة (بحسب عذدة النسبة المثوية للرابطية المزدوجة) .

والتفاعل الذي يحدث بنسبة تفاعل ثابتة وقابلة للتكرار ، ولكن مع تكوين نواتج مختلفة او غير محددة ، هو تفاعل غير مرغوب فيه للتحليل . وبالرغم من ان بعض التفاعلات الأولية تستعمل بنجاح في التحليل الكمي الا ان هذا (بشكل عام) ممكن فقط بالضبط الواعي لظروف التجربة . لذلك ، تفضل التفاعلات المحددة .

وعسوماً ، فإن اكتمال التفاعل سيميل نحو الحدوث ، عندما يحدث واحد مما يلي :

١ - تكوين جزيئات غير متينة .

٢ - تكوين راسب .

٣ - تكوين الكلاية (Chelate)

٤ - تكوين غاز .

لذلك ، فعند اختيار تفاعل للاستعمال في التحليل الكيميائي فإن هذه صفات مرغوبة .

Equilibrium Concept

مفهوم الاتزان

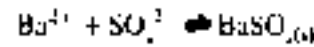
هل ينتج التفاعل الذي يحدث حتى الاكتمال في اتجاه واحد ، اي في اتجاه تكوين النواتج فقط ؟ . فعلياً ، هذه ليست احوال . فلنعتبر التفاعل بين المواد المتفاعلة A و B لتعطي النواتج C و D . فإذا كان التفاعل يحدث في اتجاه واحد فقط



وحتى اكتماله لا يوجد سوى C و D . ولكن ، اذا وجدت المواد الاربعة A, B, C, D يمكن استنتاج العديد من الاستنتاجات .

فربما ، لم يُعطَ التفاعل وقتاً كافياً لحدوثه ، أو من الممكن أن أجزاء من A و B فقط هي القادرة على التفاعل . ويجب ألا يُعطى الاستنتاج الثاني الكثير من الأهمية ، لأنه يعني أن أجزاء معينة A و B تملك الطاقات اللازمة لتسبب التفاعل . وبالرغم من ذلك ، يجب ان ندرك ان خواص فيزيائية معينة ، مثل حجم الجسيمات واللامس ، قد يكون لها أثر على المعدل الذي يحدث به التفاعل . لذلك ، فالاستنتاج الثاني الممكن هو في واقعة متعلق بالاول .

والاحتمال الثالث هو أن النواتج C و D يمكن ان تتفاعل لتكوين المواد المتفاعلة A , B . ويمكن الحصول على برهان بأن التفاعلات الأيونية يمكن ان تحدث فعلاً في كلا الاتجاهين ، اذا امكن تكوين المواد الابتدائية من النواتج وحدها . وكمثال لذلك ، لننظر الى تفاعل كميات متكافئة من ايون الباريوم وايون الكبريتات لتكوين راسب من كبريتات الباريوم . فبعد ان يكتمل الترسيب لا يزال من الممكن الاستدلال على ايونات الباريوم والكبريتات بأجهزة حساسة . واذا وضع ملح كبريتات الباريوم وحده في الماء يكون من الممكن ايضا الاستدلال على ايونات الباريوم والكبريتات في المحلول . لذلك ، يجب ان يحدث التفاعل في كلا الاتجاهين :



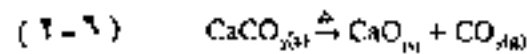
ويمكن استعمال المناقشة نفسها لتفاعلات أخرى . فتفاعل كبريتات الباريوم في الماء هو تفاعل تأين : حيث تتكون الأيونات المتذبذبة (أيونات في المحلول) من راسب غير ذائب . ويوجد العديد من التفاعلات الأيونية التي تحدث في اتجاهين .

ولا تتوقف التفاعلات والتفاعلات المتعكسة عند لحظة زمنية معينة أو تركيز معين بالرغم من الوصول إلى نقطة لا يبدو عندها أن التركيزات تتغير . وتبرهن تجربة بسيطة على أن التفاعل الأمامي والمتعكس تفاعل مستمر ، حيث يحضر محلول BaSO_4 مشبع ، أي محلول يحتوي على تركيزات أيونات الباريوم والكبريتات عند أقصى حدودها وعلى اتصال بكبريتات الباريوم الصلبة . فإذا أضيف إلى هذا النظام كبريتات باريوم يحتوي على Ba و S مشبع (أو O) يجب أن لا يوجد في المحلول أي أيون باريوم أو أيون كبريتات مشبع إلا إذا كان بعض الملح يذوب . وعلى كل حال ، لما كان المحلول مشبعاً في الأصل ، فإن الملح يجب ألا يذوب إلا إذا كانت التفاعلات الأمامية والمتعكسة تحدث في المحلول . ومع الوقت ، تتواجد أيونات الباريوم وأيونات الكبريتات المشبعة في المحلول . مما يعني أن عملية الترسب تحدث مع عملية الذوبان في وقت واحد .

عندما تحدث العمليات الأمامية والمتعكسة باستمرار لا يكون هناك تغيير في تركيز المواد المتفاعلة والناتج . وهذا يعني أن معدل سرعة تكوين C و D مكافئ لمعدل سرعة تكوين A و B .

وقد افترض أن توازن التفاعل في الاتجاهين لم تفقد عند وصف عملية الاتزان . ويوصف نظام من هذا النوع بأنه في حالة اتزان ديناميكي . فإذا أزيل ناتج باستمرار فسيتفاعل المزيد من المواد المتفاعلة لتعويض النقص في الناتج . أي أن ميل التفاعل ، عندئذ ، أن يكافح دائماً للوصول إلى تركيزات التوازن . وهذا مثال لمبدأ لوتشاتيليه والذي ينص على أنه : « عندما يطبق جهد على نظام في حالة اتزان ، فإن موقع الاتزان يميل إلى أن يتغير في الاتجاه الذي يخفف أو ينقص من هذا الجهد » .

تحلل CaCO_3 في وعاء مفتوح يصور نظاماً ليس في حالة اتزان ديناميكي . حينها يحدث التحلل بفقد غاز CO_2 وبذلك يكون من غير الممكن للتفاعل العكسي أن يحدث :



إن نظرية الاتزان مهمة جداً للكيميائي التحليلي . فبواسطة هذه النظرية يمكن أن نوصف كمياً ما إذا كانت التفاعلات تقترب من الاكتمال وما إذا كانت ملائمة للتحليل .

Reaction Rates

معدل سرعة التفاعل
لا تصل جميع التفاعلات إلى نقطة الاتزان في نفس الوقت . فبعض التفاعلات يحدث بطريقة تبدو لحظية ، بينما يحدث البعض الآخر ببطء شديد . وتسمى دراسة السرعة التي تتم بها هذه التفاعلات بدراسة الحركيات Kinetics . وفي حالة التفاعلات الكيميائية نوصف السرعة بأنها معدل سرعة التفاعل .
فللتفاعل :



يعرف معدل سرعة التفاعل بأنه التغير في تركيز الناتج X أو المادة المتفاعلة A مع الزمن t . ويعبر عن ذلك رياضياً :

$$\text{المعدل} = \frac{\Delta A}{\Delta t} = - \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (٦-٤)$$

حيث تبين الإشارة السالبة ان A آخذة في الاختفاء . وبذلك ، يمكن الاستنتاج بأن التفاعل يعتمد على التركيز لأن معدل سرعة التفاعل ينقص مع نقص التركيز . بالإضافة الى ذلك ، فإن معدل سرعة التفاعل هو كمية المادة المتكونة او المستهلكة في وحدة الزمن .

ولجميع التفاعلات ، فإن معدل سرعة التفاعل يساوي مقداراً ثابتاً يسمى ثابت المعدل ، K ، مضروباً في تركيز المواد المتفاعلة (او الناتجة) مرفوعة الى قوى من اعداد صحيحة بسيطة .
فللتفاعل .



يكون التعبير عن معدل السرعة :

$$\text{معدل السرعة} = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad (٦-٦)$$

ويعرف مجموع الارقام الصحيحة ($n_1 + n_2$) بدرجة التفاعل . وفي حركيات التفاعل الابتدائية قد تكون هذه الدرجة صفراً ، أو واحداً ، أو اثنين . . . الخ . ويعد ثابت درجة التفاعل في تعريف اعتصاد معدل سرعة التفاعل على المكونات الانفرادية للتفاعل . فإذا كانت $n_1 = ١$ و $n_2 = ٢$ ، يكون اعتماد التفاعل على A من الدرجة الاولى وعلى B من الدرجة الثانية . وتكون الدرجة الكلية للتفاعل هي الدرجة الثالثة . ولا تعين درجة التفاعل الا بالتجربة ، وهي ليست متوافقة مع الجزئية التي تحدد حساب الكميات للمواد المتفاعلة الداخلة في التفاعل والمبين بواسطة m_1 و m_2 و m_3 في المعادلة (٦-٥) .

ولا يعتمد ثابت المعدل على التركيز ، وإنما على المذيب ودرجة الحرارة ، ووجود العوامل المحفزة . وتعتبر وحدته بمجموع الارقام الصحيحة ، ويعبر عنها بالتركيز ، (مول / لتر) لكل وحدة زمنية (ثانية ، أو دقيقة . . . الخ) .

يؤدي البحث التفصيلي في حركية التفاعل الى استنتاجات حول كيفية حدوث التفاعلات فمثلاً ، يمكن وصف التفاعلات التالية وصفاً كمياً نتيجة الدراسات الحركية : انتقال البروتونات في تفاعلات الاحماض والقواعد ، وانتقال الالكترونات في تفاعلات التأكسد والاختزال ، وتكوين الروابط التساهمية في تفاعلات تكوين المترابكات .

Equilibrium Constant

ثابت الاتزان

بالنظر الى التفاعل العام :



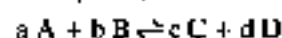
فعندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان ، تبقى تراكيزات A و B و C و D ثابتة . ويمكن تمثيل حالة الاتزان هذه رياضياً :

$$\frac{[D][C]}{[A][B]} = K \quad (٦-٨)$$

حيث K هي ثابت الاتزان . والتركيزات في هذا التعبير هي تركيزات الاتزان لكل من A و B و C و D . وهذه التركيزات يجب ألا تختلط مع التركيزات الابتدائية (عند بداية التفاعل) أو في أي وقت آخر قبل الوصول إلى الاتزان . وقد اختبر التعبير بحاصل ضرب المواد الناتجة مقسوماً على حاصل ضرب المواد المتفاعلة بشكل اختياري . وبذلك ، يمكن بالمسح سرعة إلى قيمة K النسب بما إذا كان التفاعل يفضل المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة ، فكلما رادت قيمة K ، اتجه التفاعل أكثر نحو تكوين النواتج .

انه لمن المهم ملاحظة ان قيمة ثابت الاتزان لا تتحدد بمعدل سرعة التفاعل ، او بالعكس . إذ أنه يوجد العديد من التفاعلات التي يبين اتزانها انها في اتجاه تكوين النواتج لكن معدلات السرعة لها ضئيلة . وبالمثل ، يوجد تفاعلات سريعة جداً بنواتج صغيرة للتعدي . فمثلاً ، يمكن خلط الأكسجين والهيدروجين في درجة حرارة الغرفة دون وجود دليل على حدوث تفاعل ، بالرغم من أن قيمة ثابت الاتزان تفضل التفاعل . الا انه اذا اضيف بعض Ag او Au او Pt المجزأ تجزئاً دقيقاً كحافز فسيحدث تفاعل ، بمعدل يمكن ضبطه ، عند درجة حرارة الغرفة .

وفي حالة التفاعل العام :



(٦-٩)

يكون التعبير عن الاتزان :

$$\frac{[D]^d [C]^c}{[B]^b [A]^a} = K \quad (٦-١٠)$$

فإذا تغير أي من التراكيز يتعدل الآخرون تلقائياً إلى قيم جديدة بحيث يتم الحصول على نفس قيمة الثابت K ومن الناحية المثالية فإن (K) لا تعتمد على التركيز .

ذكرنا سابقاً أن قيمة ثابت الاتزان لا تعتمد على التركيز وتعتمد على درجة الحرارة والضغط . وباستعمال مبدأ لوتشاتيليه يمكن التنبؤ كيفياً بتأثير العوامل التجريبية على التفاعلات الكيميائية وموقع الاتزان . درجة الحرارة .

تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحرارية المتوافرة للنظام . فإذا كان التفاعل نفسه يتضمن فقداناً في الحرارة (تفاعل طارد للحرارة) ، فإن ارتفاع درجة الحرارة سيؤثر كمجهود على جانب المواد المتفاعلة . ولتخفيف هذا الجهد ، يجب أن يتغير اتجاه الاتزان نحو المواد المتفاعلة ، ونصبح القيمة العددية لثابت الاتزان أقل . أما إذا كان التفاعل يستهلك حرارة (ماص للحرارة) واستخدمت درجة حرارة أعلى للتفاعل ، فإن الجهد سيكون في جانب المواد المتفاعلة . وسيؤدي ذلك إلى تغيير الاتزان نحو المواد الناتجة ، وزيادة في قيمة ثابت الاتزان . وبالإضافة إلى التأثير على

ثابت الاتزان ، فان تغير درجة الحرارة سيكون له تأثير كبير على معدل سرعة التفاعل .

الضغط .

لتغير الضغط تأثير ملموس على موقع الاتزان في التفاعلات التي تتضمن مواد متفاعلة أو نواتج غازية . ولكن ، اذا حدث التفاعل الكلي متضمناً المواد المتفاعلة والنواتج في المحلول ، فإن تغيراً كبيراً في الضغط يجب ان يحدث ، قبل ملاحظة اى تغير في الاتزان . ومن الناحية العملية ، فانه يمكن الاستنتاج بان ثابت الاتزان لا يعتمد على الضغط .
فالتفاعل :



يتأثر بتغير الضغط لان متطلبات الحجم للمواد المتفاعلة تعادل مرة ونصف متطلبات الحجم للنواتج . واذا اعدنا صياغة مبدأ لوشاتيليه ليطبق على هذا النوع من التفاعلات نقول : ان نقص الضغط يؤدي الى تغير موقع الاتزان في الاتجاه الذي يزيد من حجم النظام . وبذلك ، ففي التفاعل (6-11) يؤدي نقص الضغط الى نقص في قيمة ثابت الاتزان . واذا تساوى عدد حجوم المواد المتفاعلة مع عدد حجوم المواد الناتجة فلن يلاحظ تأثير ملموس على الاتزان عند تغير الضغط .
التركيز .

اذا كان الهيدروجين والاكسجين والماء في الحالة الغازية في اتزان (التفاعل 6-11) ، فإن إضافة او إزالة اى من هذه المكونات سيدفع بالاتزان الى اعادة تثبيت نفسه . ويمكن التنبؤ كيفياً بسهولة باتجاه التغير من مبدأ لوشاتيليه . وللتوضيح ، نفترض إضافة غاز الهيدروجين الى خليط الاتزان ، فيكون الجهد في هذه الحالة هو زيادة في تركيز احد المواد المتفاعلة ولتخفيف هذا الجهد يحتل الاتزان لحظياً وموقتاً في اتجاه تكوين النواتج . واذا اضيف الماء ، يتخفف الجهد بالاتجاه نحو تكوين المواد المتفاعلة ، بينما تسبب ازالة الماء التغير نحو تكوين النواتج .

وفي النهاية ، يعاد تثبيت الاتزان . واذا لم يكن هناك تغير في الضغط ودرجة الحرارة يعرف موقع الاتزان بنفس ثابت الاتزان . وبذلك ، عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يوجد عدد لا نهائي من مجموعات تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لتفاعل معين والتي تؤدي الى نفس ثابت الاتزان .

الحواجز او العوامل المساعدة : Catalysts .

ليس للحواجز اى تأثير على قيمة ثابت الاتزان . الا انها تغير من السرعة التي يتم بها الوصول الى الاتزان ، وذلك بالتأثير على معدلات سرعة التفاعلات الامامية والعكسية . ومن وجهة نظر الكيميائي التحليلي ، فإن هذا مهم جداً لانه يمكن زيادة سرعة العديد من التفاعلات البطيئة بواسطة استخدام الحواجز . وهذه الزيادة كافية لجعل التفاعل مفيداً في التحليل

Application Of the Equilibrium Concept

تطبيق مفهوم ثابت الاتزان

في محاولة لفهم الانواع المختلفة من التفاعلات التي تهتم الكيميائي التحليلي بحجب مناقشة نظرية الاتزان . وفي أمثلة عديدة ، من الممكن التنبؤ كيفياً بالبيئة التجريبية التي يمكن ان تعطي ظروف اتزان مفضلة . واذا كان المطلوب وصفاً

كمياً يجب استعمال ثوابت الاتزان في الحسابات المبينة على صيغ متماثلة لوصف النظام . وبالتالي ، فإن الكيميائي التحليلي مهتم أيضاً بقياس ثوابت الاتزان بالطرق الموجودة وكذلك بتطوير وسائل جديدة لقياس الثوابت . ويميز الجزء التالي ثوابت الاتزان تبعاً لأنواع المختلفة من التفاعلات . أما الحسابات المبينة على هذه التعبيرات فتناقش في فصول تالية

التأين . عندما تذوب الألكتروليتات في الماء ، فهي توجد غالباً بشكل متأين ، بينما لا تكون اللاإلكتروليتات متأينة . وتوجد اللاإلكتروليتات الضعيفة في المحلول بشكل وسط بين الطرفين (الألكتروليتات واللاإلكتروليتات) . ويجب التأكد على أنه يمكن امتداد هذه المفاهيم كمياً إلى مذيبات أخرى غير الماء .

وفيما يلي أمثلة نموذجية للإلكتروليتات :

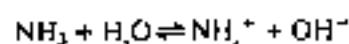
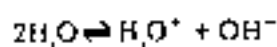
الكتروليتات قوية



لا الكتروليتات



الكتروليتات ضعيفة



والتفاعلات التي تتضمن الكتروليتات ضعيفة هي تفاعلات اتزان نموذجية ويمكن التعبير عنها بثوابت اتزان :

$$(١٢-٦) \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

$$(١٣-٦) \quad \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

$$(١٤-٦) \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K_b$$

وتسمى جميع هذه الثوابت ، بثوابت التآين ، اود ثوابت التفكك ، . فاذا كان الالكتروليت انصميف حامضيا او قاعديا يميز ثابت الاتزان بـ K_a (ثابت الاتزان لحامض ضعيف) و K_b (ثابت الاتزان لقاعدة ضعيفة) على التوالي . ونعتبر قيمة K_a (مقياسا لقوة الالكتروليت الضعيف كحامض او كقاعدة) . وكلما زادت قيمة K_a او K_b تكون القوة الحامضية او القاعدية اكبر . يستعمل الرمز K لثابت الاتزان للاصلاحي الذائبة التي تسلك كالكتروليتات ضعيفة . فكلما زادت قيمة K يصبح المالح اقرب الى الالكتروليت القوي .

ولا يطبق مفهوم الاتزان على الالكتروليتات القوية واللاالكتروليتات . ففي الحالة الاولى ، تقترب قيمة المادة غير المتفككة من مستوى مهمل ، وبذلك تقترب قيمة K من ما لا نهاية . اما في حالة اللاالكتروليتات ، حيث تقترب كمية المواد المتأينة من الصفر ، فان قيمة K ستقترب من الصفر ايضا . وفي المحاليل المائية المخففة ، يمكن ان يعامل تركيز الماء (لانه المذيب) على انه ثابت عندما يظهر في تعبير الاتزان . وبالتالي ، يصبح التعبير (١٢-٦) للالكتروليت الضعيف الماء :

$$(١٥-٦) \quad 10^{-14} = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w$$

حيث K_w هي الحاصل الايوني للماء ويمثل حاصل ضرب ثابتين هما K_a و K_b . وفي التفاعل (١٤-٦) يوجد موقف مشابه ويكتب بطريقة صحيحة

$$(١٦-٦) \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

حيث $[\text{H}_2\text{O}]$ جزء من الثابت . ونعتبر ثوابت التآين مثل K_a و K_b و K_w اساسية لفهم اتزان الاحماض والقواعد . الاكسدة والاختزال .

يمكن تمثيل التفاعلات التي تحدث فيها تغيرات في حالة التأكسد بثابت اتزان . ففي الظروف المناسبة يتفاعل Ce^{4+} مع Fe^{2+} طبقا للمعادلة :



ويعبر عن ثابت الاتزان :

$$(١٨-٦) \quad \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = K$$

ويفيد التفاعل (٦ - ١٧) في تحليل الحديد $Fe(II)$ ، ويعتبر نموذجاً لمعادلات الأكسدة والاختزال . وفي هذه الطريقة يعاير $Fe(II)$ بمحلول قياسي لأيون $Ce(IV)$.

والخاصية العامة لتفاعلات الأكسدة والاختزال هي ان لها قيم K كبيرة ولكن بمعدلات سرعة بطيئة . ولحسن الحظ ، فإن معدلات سرعة التفاعلات يمكن ان تزداد بشكل ملموس باستعمال الحوافز .

حاصل الاذابة . إذا اضيف الكتروليت عديم الذوبان الى الماء فسيذوب بعضه طبقاً للتفاعل العام :



وفي نسط حالة ، حيث الالكتروليت قوي ، يكون التعبير عن ثابت الاتزان هو :

$$(٦ - ٢٠) \quad \frac{[X^{-}]^n [M^{+}]^m}{[M_m X_{n(s)}]} = K$$

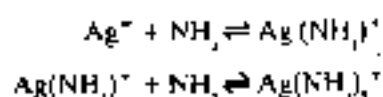
ولان $M_m X_n$ موجود بكمية زائدة ، فإن تركيزه يكون عند الحالة القياسية ويمكن إعادة كتابته تعبير الاتزان :

$$(٦ - ٢١) \quad [X^{-}]^n [M^{+}]^m = K_m$$

حيث K_m هو حاصل ضرب الثوابت K و $[M_m X_{n(s)}]$ ويسمى حاصل الاذابة .

وحاصل الاذابة بهذه الصيغة قابل للتطبيق فقط على الالكتروليتات الغوية عديدة الذوبان . وكلما زادت ذوبانية الالكتروليت ، يزداد الجهد عن القيمة المتنبأ بها من تعبير ثابت حاصل الاذابة .

تكوين المعقدات . يتضمن تكوين المعقدات خطوات اتزان ويمكن تمثيلها بتغيرات ثابت الاتزان . فمثلاً ، تتفاعل أيونات الفضة مع الأمونيا لتكون مجموعة من المعقدات :

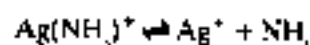


حيث لكل خطوة ثابت اتزان خاص به :

$$(٦ - ٢٢) \quad \frac{[Ag(NH_3)^{+}]}{[Ag][NH_3]} = K_{s1}$$

$$(٦ - ٢٣) \quad \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag(NH_3)^{+}][NH_3]} = K_{s2}$$

وتسمى هذه الثوابت بثوابت الاستقرار Stability constants ، او ثوابت التكوين Formation constants ، وكثيرا ما تكتب تفاعلات تكوين المعقدات بطريقة عكسية او كتفاعلات تفكك ، وبذلك ،



$$(٢٤ - ٦) \quad \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_1 = \frac{1}{K_{s1}}$$

حيث K_1 هو مقلوب K_{s1} ويسمى بثابت عدم الاستقرار Instability constant او ثابت التفكك Dissociation constant . وليس من المهم أي الثوابت تستعمل شريطة ان تستعمل مع التفاعل الصحيح والتعبير الصحيح .

Equilibrium Condition : Fundamental Definition

حالة الاتزان : تعريف اساسي

يبقى حالة الاتزان على تعريف ثرموديناميكي أساسي . ذلك انه عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت يحدث الاتزان عندما تكون الطاقة الحرة Free energy G لنظام عند حددها الأدنى . لذلك ، فإن التغير في الطاقة الحرة ΔG ، عند التحول من مواد متفاعلة الى نواتج يعطى بواسطة الفرق في الطاقة الحرة للنواتج وللمواد المتفاعلة . فللتفاعل :



يكون التغير في الطاقة الحرة :

$$(٢٦ - ٦) \quad bG_f - aG_A - dG_D + cG_C = \Delta G$$

وترتبط بفعاليات المواد المتفاعلة والنواتج اكثر من انتركيزات بواسطة :

$$(٢٧ - ٦) \quad \frac{a^c c^d}{a^a A \cdot a^b B} \quad \text{لن} \quad RT + \Delta G^\circ = \Delta G$$

حيث R تساوي ١.٩٨٧ كالوري . مول^{-١} . درجة^{-١} ، T هي ٢٩٨ في (٢٥°م) ، ΔG° هي الطاقة الحرة القياسية ، a هي فعالية كل نوع .

ويعبر عن التغير القياسي في الطاقة الحرة بالعلاقة :

$$(٢٨ - ٦) \quad bG_f^\circ - aG_A^\circ - dG_D^\circ + cG_C^\circ = \Delta G^\circ$$

فاذا كانت ΔG للتفاعل سالبة فإن التفاعل يحدث لحظيا كما هو مكتوب (اي ان التفاعل ممكن) ، اما اذا كانت ΔG موجبة التفاعل يحدث في الاتجاه المعاكس لما هو مكتوب . فالاشارة ، او القيمة ΔG لا تبين ما اذا كان التفاعل سريعا او بطيئا . لان



(٢٩ - ٦)

$$(٣٠ - ٦) \quad \text{تكون } \Delta G = RT \ln K$$

وعندما تكون $\Delta G = 0$ ، يكون النظام في حالة اتزان وتكون :

$$(٣١ - ٦) \quad RT \ln K = - \frac{a^c C a^d D}{a^a A a^b B} = \Delta G^\circ$$

لذلك ، يمكن حساب ثوابت الاتزان من الطاقات الحرة القياسية . ويتم الحصول على قيم G° باعطاء العناصر النقية وتكوين أيونات الهيدروجين المائية قيمة صفر وقياس التغيرات في الطاقة الحرة للفاعلات الكيميائية التي تتضمن هذه الأنواع . ولا يمكن قياس الطاقة الحرة الطليقة لمادة مباشرة .

ويمكن إعادة ترتيب المعادلة (٢٩ - ٦) بإحلال معاملي الفعالية والتركيز محل الفعالية انظر المعادلة (٣١ - ٦) :

$$(٣٢ - ٦) \quad \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

إذا طبق هذا على انفصائل السابقة والتي تم فيها وصف مفهوم الاتزان للتأين ، والأكسدة والاختزال ، والذوبانية ، وتكوين المعقدات يصبح من الضروري إعادة كتابة جميع تعبيرات ثابت الاتزان .

بمثلا ، بالنسبة للمعادلة (١٩ - ٦) :

$$(٣٣ - ٦) \quad [X^-]^+ [M^+]^m = K_{sp}$$

وستكون التعبيرات المبينة على الفعالية هي :

$$(٣٤ - ٦) \quad (a_{X^-}) (a_{M^+})^m = K_{sp}$$

$$(٣٥ - ٦) \quad (a_{X^-}) [X^-]^+ [M^+]^m = K_{sp}$$

الآن في المحاليل المخففة تقترب قيمة الفعالية من التركيز وتصبح قيمة معاملات الفعالية الوحيدة ، وهذا يؤدي إلى تبسيط التعبيرات (٣٤ - ٦) و (٣٥ - ٦) إلى (٣٣ - ٦) أو بالنسبة للحالة العامة تعبير (٣٢ - ٦) يتبسط إلى : (١٠ - ٦) .

ولمعظم التطبيقات العملية يعتبر استعمال تعبير ثابت الاتزان كما هو في العلاقة (١٠ - ٦) مقبولا تماما . إلا أنه ، في المناقشات الأساسية لشرح السنوك الملحوظ في المحاليل المركزة وأحيانا المخففة ، من الضروري استعمال مفهوم الفعالية .

Summary

ملخص

ذكرت الأنواع المختلفة من ثوابت الاتزان ذات الأهمية القصوى للكيميائي التحليلي . وستناقش في الفصل التالية تفصيل ، وتعديلات ، وحسابات هذه الثوابت في تطبيقاتها في المجالات العامة للأحماض والقواعد ، والأكسدة والاختزال ، والقياس الوزني ، وتفاعلات تكوين المعقدات .

وانه لمي المهم التأكيد على ان تعبيرات الاتزان المذكورة في الفترات السابقة ليست دقيقة . وذكرنا سابقا ان ثابت الاتزان لا يعتمد على التركيز . وهذا حقيقي تقريبا ، فالذي يحدث فعلا هو ان ثابت الاتزان يقترب من قيمة ثابتة على مدى تركيز معين (عادة مدى صغير) . الا انه ، لمعظم التطبيقات العملية في الكيمياء التحليلية ، فإنه يمكن التقريب بان ثابت الاتزان لا يعتمد على التركيز .

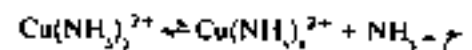
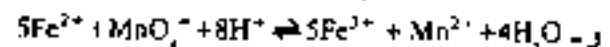
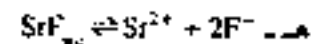
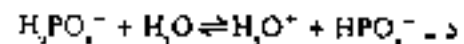
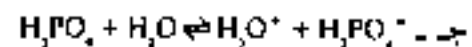
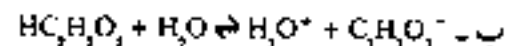
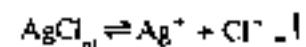
Questions

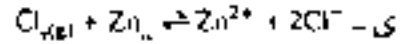
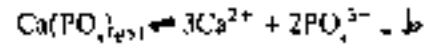
اسئلة

- ١ - ما الذي يشكل تفاعلا كاملا في الكيمياء التحليلية ؟
- ٢ - ما هي مزايا التفاعل المحدد ؟
- ٣ - يجب ان يكون التفاعل محدد الكميات لكي يكون مفيدا في القياسات الكمية ؟ اشرح اجابتك .
- ٤ - عرف الاتزان الديناميكي .
- ٥ - صف قانون فعل الكتلة .
- ٦ - صف مبدأ لوشاتيليه .
- ٧ - يتفاعل الحديد (II) مع ثاني الكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) تبعا للتفاعل :

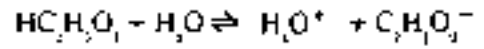
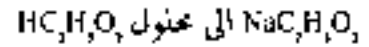
$$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
انتقد العبارة ، تعطى حركية التفاعل بين Fe^{2+} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ في المحلول الحامضي بالعلاقة : معدل السرعة

$$K = [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}$$
- ٨ - ما العوامل التي تؤثر في ثابت معدل سرعة التفاعل ؟
- ٩ - ميز بين الألكتروليتات واللاإلكتروليتات الضعيفة و اكتب قائمة بالأحماض والقواعد الشائعة التي تناسب كل نوع منها .
- ١٠ - اكتب تعبير ثابت الاتزان لما يلي (افترض ان جميع التفاعلات في الماء) .

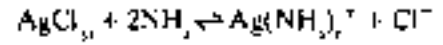




١٣ - باستعمال نظرية الاتزان اشرح لماذا ينقص H_3O^+ (تزداد pH) عندما يضاف

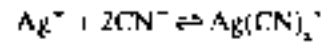


١٤ - اشرح اضافة الامونيا (التشدير) الى محلول AgCl مشبع باستعمال نظرية الاتزان .



١٥ - اشرح باستعمال نظرية الاتزان لماذا تزداد ذوبانية BaF_2 باضافة HCl الى المحلول .

١٦ - في الاتزان



تنبأ بتأثير كل مما يلي على تركيز $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

أ - اضافة NaCN .

ب - اضافة NaNO_3 .

ج - اضافة AgNO_3 .

د - اضافة NaI ، اعتبر K لمادة AgI

هـ - اضافة HNO_3 .

و - اضافة NH_3 ، اعتبر K للمركب $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

الفصل السابع طرق الترسيب

Precipitation Methods

Introduction

مقدمة

لطريقة الترسيب تاريخ طويل كوسيلة فصل مفيدة . وتعتبر الفروق في الذائبية هي الهدف الرئيسي في هذه العملية . فالفضة $Ag(I)$ يمكن فصلها من خليط من الفضة والحدديد ($Ag(I)-Fe(III)$) بإضافة محلول كلوريد حامضي ، حيث يتكون راسب من $AgCl$ بينما يبقى $Fe(III)$ في المحلول . وبترشيح المحلول نكتمل عملية الفصل .

وليس جميع تفاعلات الترسيب كمية . فمثلا ، يمكن ترسيب $Pb(II)$ على شكل $PbCl_2$. إلا أنه ، اعتمادا على كمية $Pb(II)$ الموجودة أصلا وعلى حجم المحلول ، فلا ترسب كل كمية $Pb(II)$. كذلك ، إذا ارتفعت درجة حرارة المحلول تزداد ذائبية $PbCl_2$ بشكل واضح . وفي الواقع يمكن فصل $Ag(I)$ و $Pb(II)$ بإضافة أيون الكلوريد عند درجة حرارة مرتفعة ، حيث يرسب $AgCl$ ويُرشح وبعد تبريد المحلول يُرشح راسب كلوريد الرصاص المتكون . ويعتمد اكتمال عملية الفصل هذه على التركيزات الاصلية لكل من $Pb(II)$ و $Ag(I)$.

وغالبا ما يتم ترسيب مجموعات من ايونات المعادن وترشيحها وبالتالي فصلها . والمثال التقليدي لذلك هو فصل ايونات المعادن الى مجموعات بسيطة ، تبعاً لما يسمى خطة فصل « كبريتيد الهيدروجين » التغذية والتي يبين الشكل (٧ - ١) تنابع خطواتها .

والهدف الرئيسي للترسيب في حالات اخرى هو التنقية . لذلك ، تصمم الخطوات التجريبية لتعطي راسبا على اعلى درجة من النقاوة وقد لا تُعطي هذه الخطوات افضل الظروف للفصل الكامل . ويسبب التشابه بين وسائل القياس بالوزن والفصل بالترسيب فليس من الضروري معالجة كل منها بشكل منفصل .

اختبار وجود NH_4^+ على جزء صغير من المحلول الأصلي . أضف لبقية المحلول حامض هيدروكلوريك مخفف وعامل بالطرود المركزي .			
المحلول ١ يحتوي على كاتيونات المجموعات ٢-٥ ، اضبط الحامضية وشبع المحلول بغاز H_2S عامل بالطرود المركزي .		المتبقى ١ $AgCl$	
المحلول ٢ . يحتوي على زرنيخات وكاتيونات المجموعات ٣ ، ٤ ، ٥ ، و HCl و H_2S . رسب الزرنيخ وعامل بالطرود المركزي . تخلص من الزيادة من الحامض و H_2S في المحلول ، أضف NH_4Cl, NH_3 ، وعامل بإضافة H_2S . عامل بالطرود المركزي .		المتبقى ٢ : $Bi_2S_3, PbS, HgS, Sb_2S_3, As_2S_3, CdS, CuS, SnS_2$. عامل بمحلول KOH ثم الطرد المركزي	
المحلول ٣ . يحتوي على كاتيونات المجموعات ٤ و ٥ . حمض بحامض الأسيتيك ، ثم تخلص من H_2S بالغليان والطرود المركزي . تخلص من الراسب . بخر المحلول وأنتف NH_4^+ . أضف NH_4Cl, H_2O و $(NH_4)_2CO_3$ وعامل بالطرود المركزي .		المحلول ٢ب $HgS_2, AsO_2, AsS_2^-, Sb(OH)_4^-, SbS_3^-, Sn(OH)_6^-, SnS_3$	المتبقى ٢أ $HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS$
المتبقى ٣ : $NiS, CoS, Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Fe_2S_3, MnS, ZnS$			
المحلول ٤ يحتوي Mg^{2+} K^+, Na^+	المتبقى ٤ : $RaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, MgCO_3$		

الشكل ١-٧ : خطة للتحليل النوعي مبنية على الترسيب باستخدام كبريتيد الهيدروجين . وهناك تخطيط أخرى مقدمة في

"Handbook of Analytical Chemistry" (L.Meites,ed) , 1st ed., McGraw- Hill, New York, 1963

إذا كان الهدف الرئيسي هو الترسيب الكمي تسمى العملية كلها قياس بالوزن ويجري القياس المخبري الاساسي للوزن او لتعير الوزن بالميراث التحليلي . ومن هذه القياسات يمكن حساب الموجود من المادة في العينة .

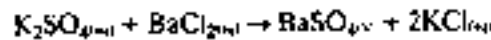
وتشمل معظم طرق القياس بالوزن خطوة ترسيب تتم بواسطة تفاعل كيميائي . إلا أن هذه الخطوة هي واحدة فقط من عدة خطوات تجريبية والتي تعتبر جزءا من الطريقة . ونلخص الطريقة كلها في الخطوات التالية :

- ١ - يسجل وزن دقيق للعينة المطلوب تحليلها .
 - ٢ - تذاب العينة الموزونة .
 - ٣ - تزال غالبا الانواع التي قد تتداخل في الطريقة المختارة بواسطة طريقة فصل مناسبة .
 - ٤ - تنظم البيئة التجريبية . وقد يشمل هذا ضبط الرقم الهيدروجيني باضافة منظّمات او تغيير حالة التأكسد ، او تركيز العينة او تخفيفها ، او اضافة مواد حاجبة masking agents
 - ٥ - يضاف متفاعل ترسيب عضوي او غير عضوي مناسب .
 - ٦ - يتم الترسيب ، بشكل عام ، في محلول مخفف ساخن .
 - ٧ - يتم فصل الراسب عن المحلول عادة بالتريخ .
 - ٨ - يغسل الراسب
 - ٩ - يتم تجفيف الراسب او احرقه للحصول على ناتج مناسب وذلك حتى الحصول على وزن ثابت .
 - ١٠ - يتم تعيين المكوّن المطلوب في العينة وبحسبه من وزن العينة ووزن الراسب أخذا في الاعتبار حساب المواد في التفاعل المؤدي الى تحويل المكوّن في العينة الى الراسب .
- طرق ذات علاقة بالقياس بالوزن . توجد طرق قياس بالوزن اخرى شائعة مبنية على الترسيب الكهربائي (الطرق الوزنية الكهربائية) وتساعد الغاز . ففي الاولى ، يؤدي تنظيم التيار الكهربائي (او الجهد) في خلية تحليل كهربائي تحتوي على العينة الى حدوث تفاعل كهروكيميائي ، ينتج عنه ترسيب ناتج مميز للعينة ، نتيجة الاختزال عند المهبط ، والتأكسد عند المصعد . ولما كان النوع المراد تعيينه يُطل كيميا على المهبط ، يُسجل وزن القطب قبل الطلاء وبعد ، ويحصل على كمية النوع الموجود اصلا في المحلول بال طرح . ويستأنش الطرق الكهربائية للقياس بالوزن بتفصيل اكثر في الفصل الثامن والعشرين .

ونبنى طرق الابعاث على الفقد في وزن العينة بسبب تبخيرها كلها أو جزء منها . لذلك ، من الضروري تسجيل وزن العينة قبل وبعد عملية التبخير . وفي بعض الحالات فان المادة نفسها تتطاير بالتسخين ، بينما في حالات اخرى يؤدي تحليل المادة الى نواتج متطايرة الى النقص في الوزن . كما ان هناك طريقة بديلة تتم بجمع النواتج المتطايرة في وسط معين لئلا يضيع بها وتسجيل الزيادة في وزن هذا الوسط .

معامل القياس بالوزن . لنفترض ان المطلوب تعيين محتوى الكبريتات في عينة K_2SO_4 غير نقية فالطريقة النموذجية للقياس الوزني تتم بترسيب ايون الكبريتات على شكل كبريتات باربرم $BaSO_4$

(٧ - ١)



وإذا اتبعت الطريقة الصحيحة ، يسجل وزن العينة المحتوية على K_2SO_4 ووزن $BaSO_4$ الراسب . ومن هذه النتائج تحسب النسبة المئوية لمادة K_2SO_4 في العينة . ومن المعادلة (٧ - ١) يمكن كتابة النسبة التالية :

$$\frac{\text{وزن } BaSO_4 \text{ بالجرام}}{\text{الوزن الصيفي } BaSO_4 \text{ جم / مول}} = \frac{\text{وزن } K_2SO_4 \text{ بالجرام}}{\text{الوزن الصيفي } K_2SO_4 \text{ جم / مول}}$$

وبعاد ترتيبها الى :

$$\text{وزن } K_2SO_4 \text{ بالجرام} = \text{وزن } BaSO_4 \text{ بالجرام} \left(\frac{\text{الوزن الصيفي } K_2SO_4 \text{ جم / مول}}{\text{الوزن الصيفي } BaSO_4 \text{ جم / مول}} \right) \quad (٧ - ٢) .$$

ويسمى التعبير داخل الأقواس بمعامل القياس بالوزن Gravimetric factor ، وهو النسبة بين الأوزان الجزيئية . ويستعمل هذا المعامل لتحويل وزن صيغة كيميائية الى أخرى ، بناء على علاقة التكافؤ بين الصيغتين . فإذا كان المطلوب إيجاد النسبة المئوية لمادة K_2SO_4 في العينة ، تصبح المعادلة (٧ - ٢) :

$$\text{وزن } BaSO_4 \left(\frac{\text{الوزن الصيفي } K_2SO_4 \text{ جم / مول}}{\text{الوزن الصيفي } BaSO_4 \text{ جم / مول}} \right) \times 100 = \% K_2SO_4$$

وزن العينة

(٧ - ٣)

وبدلاً من ذلك ، يمكن أن تسجل النسبة المئوية لـ S بالعلاقة :

$$\text{وزن } BaSO_4 \left(\frac{\text{الوزن الصيفي } S \text{ جم / مول}}{\text{الوزن الصيفي } BaSO_4 \text{ جم / مول}} \right) \times 100 = \% S$$

وزن العينة

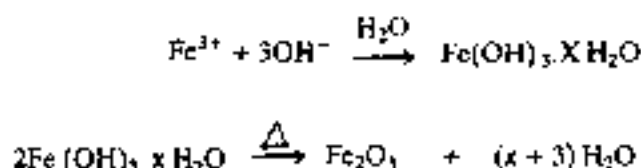
ويمكن كتابة الصيغة العامة للمعادلة (٧-٣) ، كما يلي :

$$\text{وزن B} \times \left(\frac{\text{الوزن الصيغي A جم / مول}}{\text{الوزن الصيغي B جم / مول}} \right) = \text{A \%}$$

(٧-٤)

يتم اختيار X و Y ، في هذا التعبير ، بحيث يحتوي البسط والمقام على نفس عدد الذرات المشتركة بين A و B .
أو ، بطريقة أخرى ، X و Y هما معاملتا A و B ، عن التوالي ، في المعادلة الكيميائية المحددة التي تبين تحويل المادة A إلى المادة B . وفي نهاية هذا الفصل ، بدون العديد من الأمثلة الاخرى حسابات القياس الوزني .

المثال ٧-١ . يمكن تعيين الحديد وزنيا في عينة بترسيبه في محلول قاعدي . فبعد إذابة ٠.٢٠١٠ جم من عينة الحديد يُزاد تركيز ايون الهيدروكسيد لترسيب هيدروكسيد الحديد Iron (III) hydroxide . ثم يُرشح الراسب ، ويحرق إلى درجة ١٠٠٠ °م ، ليتحول إلى Fe_2O_3 ، الذي يزن ٠.١١٠٦ جم . احسب \% Fe .
التفاعلات هي :

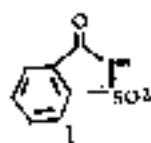


$$\text{Fe \%} = 100 \times \frac{\left(\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \right) \times \text{وزن } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{وزن العينة}}$$

$$\text{Fe \%} = 100 \times \frac{\left(\frac{111.7}{159.7} \right) \times 0.1106}{0.2010} = 38.94 \%$$

المثال ٧-٢ . يستعمل السكرين Sacharin ، واملأحه للتحلية بدون سمفات حرارية . وطريقة التمييز الوزني للسكرين في السيدر ، والمعتمدة من قبل إدارة الغذاء والدواء ، هي بتحويل السكرين بالأكسدة إلى ايون كبريتات ، وبالتالي ترميها على شكل BaSO_4 . [توصف تفاصيل اختبار تقييم هذه الطريقة بواسطة .

J.R. Markus, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 56, 162 (1973)] .



اختصر حجم عينة سيدر مقدارها ١٠٠ جم ، وحولت الى كبريتات ، وجمع راسب كبريتات الباريوم (٢٣٣ر٤) BaSO_4 ، ثم وزن . فاذا كان وزن الراسب ٠.٢٢٢٧ جم ، احسب . ا) % للسكرين (١٨٤ر٢) في عينة السيدر ، وب) . عدد منبجرامات السكرين في ١٠٠ جم من السيدر (هذه هي الطريقة الرسمية لتدوين النتائج) .

$$\text{ا. \% سكارين} = \frac{\left(\frac{\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}}{\text{BaSO}_4} \right) \times \text{وزن BaSO}_4}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\% \text{ سكارين} = \frac{100 \times \left(\frac{184.2}{233.4} \right) \times \text{جم } 0.2227}{\text{جم } 100} = 0.176 \%$$

$$\text{ب. حجم سكارين} = \text{وزن BaSO}_4 \times \left(\frac{\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}}{\text{BaSO}_4} \right) \text{ جم}$$

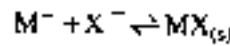
$$\text{حجم سكارين} = \frac{184.2}{233.4} \times \text{جم } 22.27 = 17.58$$

$$17.58 \text{ حجم سكارين} / 100 \text{ جم سيدر}$$

في بعض الاحيان لا توجد دوة مشتركة بين المادة A والمادة B ، ولمثل هذا الموقف ، يكون لزاما معرفة جميع التفاعلات الكيميائية لتحويل A الى B .

إن العديد من الأمثلة لمعاملات القياس بالوزن مدون في داخل الغلاف الامامي لهذا الكتاب . وجميع هذه الأمثلة مأخوذة من طرق حقيقية ولذلك ، فالعمود المين بمواد موزونة يصور أيضا اشكال وزن مناسبة . والعمود المميز بعنوان مبين على شكل ٤ ، قد اختبر لغرض التوضيح ، لانه يمكن تقرير العينة بأي شكل مرغوب فيه .

يمكن تمثيل التفاعل المتضمن ترسيب الكتروليت بالتعادلة :



حيث المادة الصلبة في حالة اتزان مع أيوناتها . ومثال نموذجي لذلك هو ترسيب AgCl بإضافة محلول أيون فضة إلى محلول أيون كلوريد أو العكس . وقد تبين أن تكوين راسب من هذا النوع يحدث على مراحل تتضمن فوق التشبع والتشبع والتوي Nucleation وأخيرا نمو البلورة .

التشبع - فوق التشبع :

يتشبع المحلول عندما يحتوي على الحد الأقصى لكمية الملع المسموح بذوبانها طبعا لذائبة هذا الملح عند ظروف معينة . أما فوق التشبع فهي حالة لا اتزان تحدث عندما يحتوي المحلول على كمية من الملح المذاب أكثر مما هو محدد بظروف الاتزان .

وفوق التشبع هو الخطوة الأولى في الترسيب . ولما كان ظرقا انتقاليا ، فإن النظام ميكافغ ليخلص نفسه إلى ظرف الاتزان . وتختلف هذه الفترة الزمنية من نظام لآخر ، سيعزز هذا الخلاص توافر مواقع نمو Growth sites في المحلول . وتسمى الخطوة الابتدائية من فوق التشبع بالتوي Nucleation .

التوي .

التوي هو عملية تؤدي إلى اصغر جسيمات قادرة على النمو التلقائي . ولكي يبدأ ذلك يجب أن يجتمع الحد الأدنى من أيونات M^{+} و X^{-} مع بعضها البعض منتجين بذلك اصغر التوي ، وهي التوي الابتدائية للمظهر الصلب (وتكون ذات حجم ميكروسكوبي أو أقل) . ويزداد معدل هذه التوي بشكل عام مع زيادة فوق التشبع .

ويجب أن تحدث عملية تجمع أيونات M^{+} و X^{-} في نوى ، نظريا ، بطريقة تلقائية ، إلا أنه في معظم المواقف يستحث التوي . فمثلا إدخال جسيمات كبدور للترسيب في المحلول تعمل كمواقع لترسيب أكثر . ويمكن أيضا استعمال جسيمات خارجية مثل دقائق الغبار الغروية ، والشوائب ، وحتى الخدوش على سطح الزجاج ، لتكون مواقع للتوي .

نمو البلورات :

بمجرد تكون النواة فإنها تستمر في النمو بالترسيب المستمر لجسيمات الراسب على سطح النوى . هذا بالإضافة إلى أن أيونات M^{+} و X^{-} ترسب في مواقع معينة في نمط هندسي منظم ومتناسق .

وعموما ، تؤدي الزيادة في فوق التشبع إلى معدل أسرع لنمو البلورات . وتبين الأبحاث التفصيلية أن أي من عاملين هي العامل المحدد لمعدل السرعة الأولى ، انتشار الأيونات أو الجزيئات إلى سطح البلورة النامية ، بينما الثانية هي الترسيب الحقيقي للأيونات أو الجزيئات على سطح البلورة . وتؤثر البيئة التجريبية عليها بشكل مختلف . فمثلا ، يتأثر الانتشار بدرجة الحرارة ، والتحرك ، والتركيز ، وبالصفات الحقيقية للأيونات أو الجزيئات المتضمنة في نمو

البلورة . بينما تتأثر معدلات الترسيب بالتركيز ، والخواص السطحية ، ونوع الترتيب الهندسي الذي يحدث أثناء نمو البلورة . لذلك فهذه هي العوامل التجريبية التي يجب ضبطها في عمليات القياس بالوزن .

ومن الناحية التجريبية ، فإن دراسة نمو البلورة كعيا سهل من دراسة التنوي . وبالتالي يعرف الشيء الكثير جدا عن نمو البلورات . فمثلا ، باستعمال جبود الأشعة السينية ، وبلورة مكونة بشكل صحيح ، يمكن توضيح البنية الداخلية للبلورة ، بما في ذلك الترتيب الفضائي ، والمسافات بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات ، التي تكون البلورة . وتعتبر هذه الأنواع من الدراسات في الوقت الحاضر ، من القياسات الأساسية جدا التي يجب ان يجريها الكيميائي . وقد تم تعيين تركيبات بلورية من جميع الأنواع البسيطة والمركبة ، لمركبات عضوية وغير عضوية . لذلك حتى لو لم يكن القياس بالوزن معروفا كطريقة تحليلية ، فإن معرفة خواص الرواسب لا تزال ضرورية ، بسبب التأثير الهائل للطريقة البلورية .

خواص الرواسب

Properties Of Precipitates

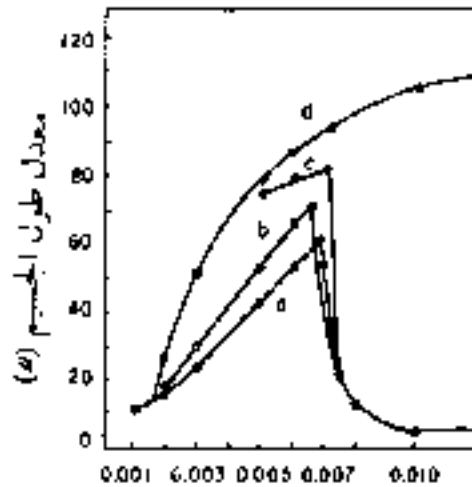
هناك خواص عديدة للرواسب تعتبر هامة في عمليات الفصل والقياس بالوزن . وستوصف أهمية هذه الخواص باختصار في الجزء الباقي هذا الفصل

حجم الجسيمات :

عُرف تأثير فوق التشبع على حجم الجسيمات منذ عدة سنوات . وخلال تلك الفترة ، لوحظ بالتجربة أنه عند مستوى معين لفرق التشبع ، يتم الحصول على أكبر حجم للجسيمات .

ويصور الشكل (٧-٢) كيف يختلف حجم جسيمات كبريتات الرصاص باختلاف التركيز الابتدائي لبيروكلورات الرصاص وإصلاح الكبريتات المختلفة ففي هذه الدراسات خلط منق الرصاص مع ملح الكبريتات عند التركيز المذكور . وبعد الترسيب من محلول تم تحريكه قيس طول البلورات بعناية . ومن هذه الدراسات والنتائج المرتبطة بها يمكن الاستنتاج بأنه مستوى معين من فوق التشبع يتم الحصول على أكبر حجم للجسيمات . وثانيا ، كلما ازداد فوق التشبع ، يلاحظ نقص في حجم الجسيمات ، وقد أبدت أبحاث عديدة أخرى هذه الملاحظات .

وحيث ان الراسب سيفصل من خليط التفاعل عادة بالتشجيع ، لذلك يلزم ان تكون الجسيمات كبيرة حتى تكون هذه الخطوة كمية . لانه اذا كانت الجسيمات صغيرة جدا فانها تمر عبر جهاز الترشيح . كما يوجد العديد من الاسباب الأخرى التي تبرر الرغبة في الحصول على جسيمات راسب كبيرة ، وستوضح هذه الاسباب في الفقرات التالية .

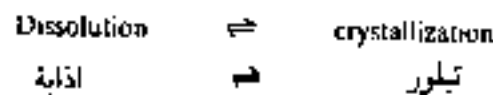


الشكل (٧ - ٢) . الجزئية الابتدائية للرصاص والكبريتات في الخليط .

الحالة الغروية :

يكون النظام ، في المراحل الاولى ، في الحالة الغروية بجسيمات ذات اقطار 10^{-6} الى 10^{-7} سم . ومثل هذا الظرف غير مرغوب في الترسيب ، لان الجسيمات صغيرة بدرجة كافية للمرور عبر اجهزة الترشيح العادية . لذلك ، يجب ان تُعطى العملية التجريبية ظروفا للنمو المستمر للبلورات لكي تتج جسيمات اكبر . وعليه ، فبعد عمليات التنوي ونمو البلورات ، توجد خطوة اخرى يمكن تمييزها كجزء من عملية الترسيب الكلية ، وهذه الخطوة هي الهضم Digestion أو التعتيق Aging (أي إعادة التبلور Recrystallization)

ويتم ذلك عمليا ، بتسخين الراسب والمحلون الأم عند درجة حرارة مرتفعة ، لفترة زمنية معينة . ولما كانت ذاتية معظم المواد تزداد في هذه الظروف ، لذا يحدث الترسيب بمعدل ابطأ . الا انه من الاهم ، أن معدل التفاعل الامامي والعكسي للاتزان :



يزداد بشكل واضح مؤديا في النهاية الى حدوث عدد كبير من التبلورات .

تذوب البلورات الصغيرة بدرجة اعلى بقليل من البلورات الاكبر . واثناء عملية إعادة التبلور تميل البلورات الاصغر للذوبان والترسيب على البلورات الكبيرة الباقية متحة بلورات اكبر .

ولدى المرور من الحالة الغروية الى حالة الجسيمات الاكبر يجب اعتبار خاصيتين هامتين جدا للغرويات وهما (١) وجود شحنة كهربائية على سطح الراسب الغروي و (٢) مساحة السطح الكبيرة للمادة الغروية .

Coprecipitation

الترسيب المصاحب

بشكل عام ، بينما تكون الرواسب وتستقر في المحلول ، تصبح ملوثة بأيونات عديدة وبالمذيب الموجود في المحلول . ويسمى هذا التلوث بالترسيب المصاحب .

وفي الظروف العادية ، فإن هذه الشوائب المحمولة مع الراسب تكون ذاتية .

يمكن تقسيم الترسيب المصاحب الى نوعين مختلفين هما : الامتزاج على سطح الراسب واحتباس الشوائب (Occlusion) . وهناك نوعان اخران من الترسيب المصاحب ، لن يناقشا لكونهما مشاكل ثانوية في عمليات الترسيب التحليلية وهما : الترسيب اللاحق Postprecipitation ، والاحلال المتشاكل Isomorphous replacement .

وفي الترسيب اللاحق ، تحمل الشوائب القليلة الذوبان بواسطة الراسب ، وتنعين كميتها بمعدل الامتزاج . اما الاحلال المتشاكل فهو نوع محصور جدا من التلوث ، ويتضمن احلال الايونات في شبكية البلورة بأيونات اخرى ذات حجم وشكل مماثل . وهكذا تصبح الايونات غير المرغوب فيها جزءاً من شبكية البلورة ولا يمكن ازالتها بالغسيل .

عندما تنمو البلورة ، توجه الايونات نفسها في غط ثابت . وبذلك ، توجد مراكز متمركزة من الشحنة عند أي سطح على البلورة . فمثلا ، على سطح بلورة من $AgCl$ ، توجد مراكز موجبة ، حيثما وضعت ايونات فضة ، ومراكز سالبة حيثما وضعت ايونات كلوريد . ولما كانت اعداد كاتيونات الفضة (Ag^+) وانيونات الكلوريد (Cl^-) متساوية ، فإن الشحنة النهائية على السطح متعادلة .

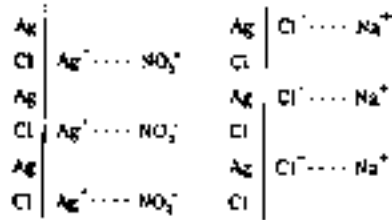
تحتل مراكز الشحنة المتمركزة اهمية اعظم عند النظر الى مساحة السطح الكبرى الناتجة عن الحالة الغروية . فحيث ان الجسيمات الغروية صغيرة جدا ، تكون نسبة مساحة السطح الى الكتلة هائلة ، ولتسطح ميل كبير لامتصاص الكاتيونات او الانيونات .

فاذا اضيف محلول نترات فضة ببطء الى محلول كلوريد صوديوم ، يترسب كلوريد الفضة في وجود زيادة من ايونات الفضة وسيتمركز ايونات الفضة . وبالتالي ، يحصل التسطح على شحنة موجبة . ويصل الجسيمات الاخرى من نفس النوع ، وكذلك الكاتيونات الاخرى . ولكن الانيونات تنجذب نحو هذا السطح . وبالتالي تنجذب طبقة ثانية من الايونات (في هذه الحالة ايونات نترات) نحو الجسيمات . ولما كان عدد الانيونات في الطبقة الثانية مساو لعدد الكاتيونات في الطبقة الاولى ، فإن النتيجة النهائية هي جسيم متعادل ظاهريا . الا انه يجب ان ندرك ان الطبقة الاولى متجذدة بقوة ومثبتة على سطح الجسيم ، بينما تقيم الطبقة الثانية على مسافة صغيرة . بعيدا عن السطح ، لتحفظ التعادل الكهربائي . وبذلك ، يقال ان الجسيم يملك شحنة موجبة اذا كانت الطبقة الاولى هي كاتيونات عمرة ، او يملك شحنة سالبة اذا كانت الطبقة الاولى هي ايونات عمرة .

الامتزاز السطحي :

لكل راسب الرغبة في امتزاز كاتيونات او ايونات على سطحه . فاذا امتز كاتيونات فسيكتسب سطحه شحنة موجبة ، اما اذا امتز انيونات فسيكتسب سطحه شحنة سالبة . ويعزز هذا الظرف الحالة الغروية .

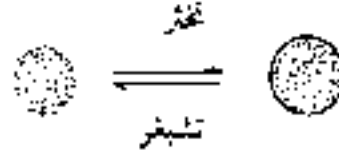
وتسمى الطبقة الاولى من الايونات المتمزة بالطبقة الابتدائية Primary Layer . اما الطبقة الثانية فتدعى بالطبقة المضادة Counter Layer ، لانها مكونة من ايونات ذات شحنات مضادة . ويصور الشكل (٧-٣) السلوك السطحي لكلوريد الفضة $AgCl$ كذلك تكون جزيئات الماء منتشرة خلال الطبقات ، ولو ان هذا ليس ظاهرا في الشكل .



الشكل (٧ - ٣) الامتزاز على سطح بلورة كلوريد فضة .

إذا عادت الشحنات المضادة تماماً الطبقة الابتدائية ، وكانت قريبة جداً منها ، فيكون هناك ميل لدى الجسيمات الغروية للتناثر مع بعضها بعضاً . وبذلك ، فإنها تميل إلى التجمع لتكون جسيمات أكبر حجماً ، وتسمى عملية التجمع هذه بالتخثر Coagulation .

والتخثر هو اتجاه واحد لعملية منعكسة ، حيث انحلال الجسيمات المتخثرة إلى الحالة الغروية هو الاتجاه الآخر . وتسمى هذه العملية تشيثر (نشنت الراسب) Peptization ، ويمكن تمثيلها هكذا :



ويمكن أن يؤدي غسيل راسب مرشح ، ثم تخثره بتعادل الشحنة بواسطة الماء إلى التشيثر بسبب احتلال التفاعل بين الطبقتين الابتدائية والمضادة . لذلك ، تغسل الرواسب غالباً بمحلول يحنو على الكتروليت متطاير أو سهل التحلل . فتحلل هذه الألكتروليتات محل شوائب الألكتروليت الأصلية الممتزة ، ويتم إزالتها أثناء عملية التجفيف .

توجد أربعة عوامل رئيسية تؤثر في امتزاز الأيونات ومناقش باختصار في الفقرات القادمة .

تأثير الترسيب :

إذا وجد العديد من الأيونات المختلفة في المحلول ، وكانت منبسرة للامتزاز ، فإن الأيون الذي يمتز هو ذلك الذي يكون بانتماده مع أيونات الشبكية المركب الأقل ذوباناً .

تأثير التركيز :

عموماً ، يوجد ميل لتفضيل امتزاز الأيون الموجود بتركيز أكبر وذلك إذا تساوت جميع العوامل الأخرى . والكمية التي تمتز محدودة ، وتقل بارتفاع درجة الحرارة .

تأثير الشحنة :

إذا تساوت جميع العوامل الأخرى ، يكون الاتجاه نحو تفضيل الأيون الذي يحمل أعلى شحنة .

تأثير حجم الأيون :

إذا تساوت جميع العوامل الأخرى يفضل امتزاز الأيونات التي يتساوى حجمها تقريباً مع حجم الأيونات في الشبكية . وجوهرياً ، فإن الأيونات الممتزة تحتل مكان الأيونات الناقصة عند السطح .

نصمم الطريقة التجريبية في القياس بالوزن لتقلل من الامتزاز السطحي ، وذلك بواسطة الخطوط التالية :

١ - تكوين الراسب في محلول مخفف بالنسبة للأيونات الممتزة .

- ٢ - تكوين الراسب على شكل بلورات كبيرة .
- ٣ - تكوين الراسب في محلول ساخن (الهضم) .
- ٤ - ازالة الايونات التي تُحترِّب بقوة .
- ٥ - احلال الايونات المعترضة في المحلول بأخرى يمكن ازلتها بسهولة .
- ٦ - ازالة الراسب ، ثم اذابته في محلول آخر فقط لاعادة ترسيبه مرة اخرى .

الاحتباس :

في الاحتباس تكون الايونات الغريبة والمذيب محبسة في البلورة بشكل غير متجانس . وبين الدليل العملي المتوافر ، ان الامتزاز على السطح يساهم في الاحتباس . الا انه من الواضح ايضا ، انه ليست جميع الشوائب المحتبسة موجودة بسبب الامتزاز . فائناء النمو السريع للبلورة ، يمكن ان يحتبس المحلول في جيوب صغيرة داخل البلورة . وبذلك يحتبس المذيب كما تحتبس ايونات غريبة .

ولن يؤثر غسل الراسب في ازالة المواد المحتبسة حتى ولو كانت هذه المواد دائبة . ولحسن الحظ ، فالاحتباس عادة غير هام ، اذا ما ضبطت بعناية ظروف تجريبية عديدة ، كما يمكن التغلب منه بالترسيب من محلول مخفف ، واستخدام فترة للهضم .

انواع الرواسب :

تصنف الرواسب عموما ، بأنها متبلورة ، او متخشرة Curdy ، او جيلاتينية Gelatinous . وتتميز الرواسب المتبلورة ، مثل (BaSO₄) ، ببلورات واضحة المعالم وتعتمد اشكالها على تركيب الملح ، بينما تكون الرواسب المتخشرة ، مثل (AgCl) ، عبارة عن تجمعات من جسيمات صغيرة مسامية . اما الرواسب الجيلاتينية ، مثل (Fe(OH)₃) ، فتعتبر اصعب الانواع تعاملا ، وهي غروائية مائية تشبه الجلي . واذا كانت حجوم الجسيمات معقولة ، ترشح الرواسب المتبلورة والمتخشرة بسرعة وبسهولة ، وبشكل مكتمل .

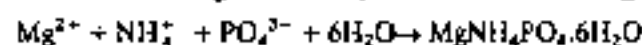
انواع المفاعلات المترسبة

Types Of Precipitating Reagents

ان انواع المزايا التي يجب ان يتمتع بها مفاعل مُرَسَّب ، والراسب نفسه ، لكي يكون مفيدا ، تعتمد على التطبيق واهم المزايا هي :

- (١) الذاتية .
- (٢) سهولة الترشيع
- (٣) نقاوة التركيب .
- (٤) الوزن الصبغي العالي .
- (٥) عدم الاسترطاب (الميل لامتصاص الرطوبة من الهواء) Nonhygroscopicity .
- (٦) الانتفاذية .

يجب ان يكون الراسب ، او ما يوزن اخيرا اذا تركيب محدد معروف وقابل للتكرار . وغالبا ما يحرق الراسب لينتج عندنا مركب ذو تركيب محدد . فمثلا يُرَسَّب Mg^{2+} على شكل $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ بواسطة التفاعل :



الا ان تركيب الراسب ليس دقيقا ، لذلك يحرق الى درجة ١١٠٠م بعد ترسيحه ، ويوزن على شكل بيروفسفات المغنيسيوم $Mg_2P_2O_7$. وعموما ، يمكن التغلب من اخطاء الترسيب المصاحب *Coprecipitation errors* التي تؤثر على تكافؤ المواد .

ومن الناحية المثالية ، يجب ان يكون للراسب وزن جزيئي مرتفع ، بحيث يمثل الراسب كمية صغيرة من الكاتيون او الانيون الذي يتم تعيينه . كما يجب ان يكون ثابتا وغير مسرطب ، عندئذ لا تكون هناك حاجة الى طريقة خاصة للتعامل مع الراسب . وبذلك يتم تقليل الاخطاء في الوزن .

ان العامل الوحيد الهام لكل من طرق القياس بالوزن والفصل بالترسيب هو الانتقائية . وفي الوضع المثالي ، فان المفاعل المُرسَّب الواحد يجب ان يرسب انيونا واحدا او كاتيونا واحدا . وبالمثل ، يجب ان يتوافر على الاقل مفاعل واحد لكل كاتيون ولكل انيون . ولكن نادرا ما تقابل مثل هذه الاختصاصية ، وانما الاغلب ان تكون الاختصاصية النموذجية التي يظهرها مفاعل معين هي في ترسيب مجموعات صغيرة من الانواع .

مفاعلات غير عضوية :

تتوافر تشكيلة واسعة من المفاعلات المرسبة غير العضوية ، ويدون الجدول (٧-١) بعضا من المفاعلات الاكثر شيوعاً . كما يدون باختصار ، الراسب المتكون ، والشكل الذي يوزن به .

الجدول ٧-١ : قائمة جزئية لظروف الترسيب غير العضوية

المصدر	المُرسَّب	الشكل المُرسَّب	محلول الفصل	درجة الاحترار [°C]	الشكل المحصول
Ag	HCl	AgCl	HNO ₃	١٠٠	AgCl
Al	NH ₃	Al(OH) ₃	NH ₄ Cl	١١٠	Al ₂ O ₃
Ba	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	H ₂ O	٨٠	BaSO ₄
Bi	KCl	BiOCl	H ₂ O	١١٠	BiOCl
Br, Cl, I	AgNO ₃	AgBr, Cl, I	HNO ₃	١١٠	AgBr, Cl, I
Cu	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CuC ₂ O ₄ ·H ₂ O	H ₂ O	٩٠	CuO
Ca	H ₃ PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Alcohol	١٠٠	Ca ₃ P ₂ O ₇
F	Pb(NO ₃) ₂ -HCl	PbClF		١٢٠	PbClF
Fe	NH ₃	Fe(OH) ₃	NH ₃	١٠٠	Fe ₂ O ₃
Hg	H ₂ S	HgS	أقل من ١٠٠	١٠٠	HgS
K	H ₃ PO ₄	K ₂ PtCl ₆	Alcohol	١٢٠	K ₂ PtCl ₆
K	HClO ₄	KClO ₄	Ethyl acetate	١٢٠	KClO ₄
Mg	NH ₃ HPO ₄	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	NH ₃ NH ₄	١٠٠	Mg ₃ P ₂ O ₇
Na	KZn[VO ₄ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃]	KZn[VO ₄ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃]	Alcohol	١٢٠	NaZn(UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃) ₂
P	MgSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄	MgNH ₄ PO ₄	NH ₃ NO ₃	١٠٠	MgP ₂ O ₇
Pb	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	H ₂ O	١٠٠	PbSO ₄
Rb	H ₃ PO ₄	Rb ₂ PtCl ₆	Alcohol	١٢٠	11th ₃ PtCl ₆
S	BaCl ₂	BaSO ₄	H ₂ O	٨٠	H ₂ SO ₄
Se	HNO ₃	SnO ₂ -XH ₂ O	H ₂ O	١١٠	SnO ₂
العناصر الانتقالية	(NH ₄) ₂ HPO ₄	MHPO ₄	NH ₃ NO ₃	١٠٠	M ₂ P ₂ O ₇
و عروث Zr, Hf, Th, U, V	H ₂ CO ₃	M(C ₂ O ₄) ₂ or M ₂ (C ₂ O ₄) ₃	H ₂ O	١٠٠	MO ₃ or M ₂ O ₃

الدرجة المئوية

١ . اذا استعملت ظروف احراق اخرى يمكن الحصول على اشكال اخرى للوزن . وللحصول على تفاصيل اكثر ومراجع انظر

"Handbook of Analytical Chemistry", L. Meites, ed., 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1963.

وبالتالي يُحرق الراسب الى ناتج محدد التركيب ، قابل للتكرار . واذا كانت ايونات المعادن هي التي تترسب ، فكثيرا ما يكون الناتج المعروف اكسيدا .

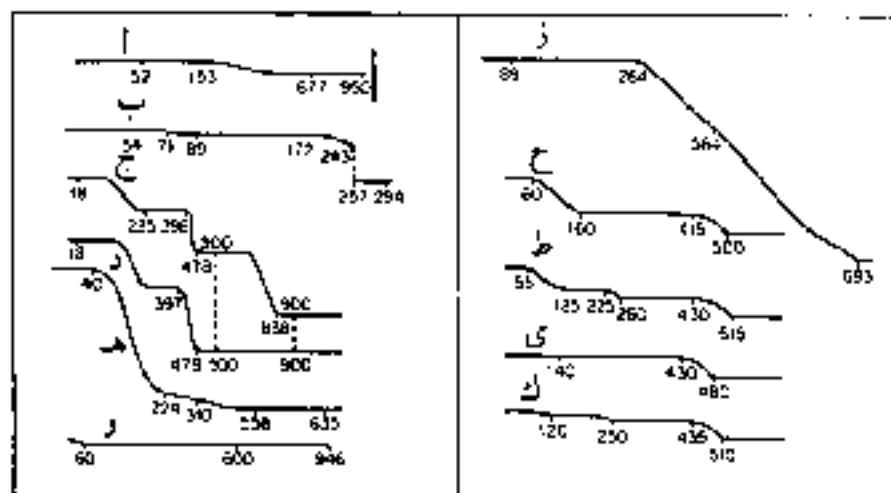
يدون الجدول (٧ - ٢) بعض المفاعلات العضوية الشائعة الاكثر انتفاخية كذلك تشمل بعض التعليقات حول تطبيقات هذه المفاعلات .

الميزان الحراري :

بحقن تسخين الراسب قبل وزنه عدة اهداف : (١) ازالة الزائد من الماء من الراسب ، (٢) تبيخير الالكتروليت المستعمل في محلول الغسيل ، (٣) ثبات وزن الراسب .

ولما كانت درجات حرارة التسخين (انظر الجداول (٧-١) و(٧-٢) تختلف من راسب الى اخر ، فانه يبدو من المهم تثبيت درجات الاحراق الصحيحة . ويسمى الجهاز المستخدم لهذا الغرض بالميزان الحراري Thermobalance . والميزان في ايسط صورة عبارة عن كفة في فرن يمكن تغيير درجة حرارته بعناية وببطء (مثلا الى ١٠٠٠°م بمعدل ٥°م / دقيقة) . وبالتالي ، يسجل التغير في وزن العينة (٨-١٠ مجم) بدلالة درجة الحرارة . ومن هذه العلاقة بين الوزن ودرجة الحرارة يمكن رؤية متى يحدث التحلل .

ويسمى الشكل الناتج باستعمال الميزان الحراري بالثيرموجرام Thermogram ، او منحنى الانحلال الحراري Pyrolysis Curve . ويبين الشكل (٧-٤) العديد من هذه الاشكال .



الشكل (٧ - ٤)

الشكل ٧-٤ : ثيرموجرامات للعديد من الرواسب ذات الأهمية التحليلية . (أ) كبريتات الباريوم ؛ (ب) ثنائي (ثنائي ميثيل جليوكسماتو) نيكث (II) ؛ (ج) اوكلالات الكالسيوم ، (د) لوكلالات المغنسيوم ؛ (هـ) فوسفات المغنسيوم والامونيوم (MgNH₄PO₄) ؛ (و) كلوريد الفضة ؛ (ز) ثلاثي (أ) - هيدروكسي كونيوليتانو الحديد (III) Fe(III) ؛ (ح) امونيوم ١٢ - موليدو فوسفات - HNO₃ ، مغسول ومجفف بالهواء ؛ (ط) امونيوم ١٢ - موليدو فوسفات - NH₄NO₃ ، مغسول ، ومجفف بالهواء ؛ (ي) امونيوم ١٢ - موليدو فوسفات - HNO₃ ، مغسول ومجفف بالفرن ؛ (ك) امونيوم ١٢ - موليدو فوسفات - NH₄NO₃ مغسول ومجفف بالفرن .

from W. W. Wendland, "Thermal Methods of Analysis" Wiley Interscience, New York, 1964. (ج-ك) from C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis" Elsevier, Amsterdam 1953. (أ-ن)

Wendland, "Thermal Methods of Analysis" Wiley Interscience, New York, 1964)

بالنظر الى المنحنيات حـ د ، في الشكل (٤-٧) نجد ان هناك ٤ درجات احراق مختلفة ممكنة للملح الكالسسيوم ، بينما توجد ثلاثة درجات ممكنة للملح الماغنيسيوم . وبالنسبة لكلية فان خطوة فقدان الوزن الاولى في المنحنيات هي بسبب فقدان ماء التميؤ ثم يؤدي استمرار تسخين $Mg_2C_2O_4$ الى اعل من 100°C الى تحلل اكثر . وفقدان CO و CO_2 ليس MgO ، وبالعكس ، تحلل CaC_2O_4 على خطوات ، الاولى لتكوين $CaCO_3$ ، ثم CaO عند ارتفاع درجة الحرارة .

اما ليرموجرام مادة $MgNH_4PO_4$ في الشكل (٤-٧ هـ) ، فبين فقداناً في الوزن حتى 477°C ، حيث تتكون $Mg_2P_2O_7$ وهذا يوضح سبب تفضيل تحويل $MgNH_4PO_4$ الى $Mg_2P_2O_7$ بدلاً عن وزنها على شكل $MgNH_4PO_4$ ، يستخدم تكوين $MgNH_4PO_4$ بشكل روتيني في التحعين الوزني لعنصر Mg . ويجب ملاحظة ان اليرموجرام فشل في بيان فقدان واضح المعالم للامونيا NH_3 والماء H_2O .

ليرموجرام مادة $AgCl$ ، انشكل (٤-٧ و) حطفي على مدى درجات حرارة واسعة بعد فقده اولا للماء المتص . والحديد يمكن ترسيبه على شكل مترابك مع ٨- هيدروكسي كوينولين 8-hydroxyquinoline ، حيث تتحد ذرة حديد مع ثلاثة جزيئات من ٨- هيدروكسي كوينولين ، لتكوين المركب $Fe(C_8H_6OH)_3$ ، وهو ثابت حتى درجة 284°C [انظر الشكل (٤-٧)] . وبسبب استمرار التسخين التحلل ، واذا كان المطلوب هو وزن الحديد على شكل Fe_2O_3 يجب الاحراق الى درجة حرارة تزيد عن 893°C .

يمكن أن يؤدي التعامل مع الواسب وغسله الى اختلاف في طرق التحفيف ، كما تبين الترموجرامات (حـ د) في الشكل (٤-٧) . فتكوين فوسفوموليبدات الامونيوم يستعمل روتينياً للتحعين الوزني للفوسفات ، ويفقد الراسب ح المنجف بالهواء . والمغسول بحامض HNO_3 ، الماء في البداية ، مؤدياً الى منطقة تنسم بالاستقرار ، ويكون فيها التركيب $(NH_4)_4HP(Mo_3O_{10}) \cdot H_2O$. وعند درجة أعلى من 410°C ، يحدث فقدان اضافي في الوزن ، مؤدياً الى منطقة اخرى مستقرة ، يكون التركيب فيها $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ ، وهذا شكل مناسب للوزن . اما بالنسبة للراسب المنجف بالفرن (ي) فلا يوجد فقدان للماء في البداية . كذلك لا يلاحظ فقدان للماء في البداية ، في حالة الرواسب المغسولة بحلول NH_4NO_3 ، كما هو مبين بالمنحنيات ط و ك . والاهم من ذلك ، ان NH_4NO_3 يفقد في المدى $225-270^\circ\text{C}$ ، منتجاً $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ، وهذه عند تسخينها الى درجة أعلى من 510°C ، تنتج مركباً تكوينه $P_2O_5 \cdot 24MoOH_3$.

الجدول ٧ - ٢ : بعض المرسبات العنصرية

العنصر	المركب	المركب (L)	النسبة المئوية	درجة الانحلال (°C)	الشكل الموزون
Al, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hf, Fe, In, Hg, Mo, Nb, Pd, Pb, Ag, Ta, Ti, Th, W, U, Zn, Zr.	$pH_{4.5}$	8-Hydroxyquinoline	ML ₃ ML ₂ ML ₂	١٢- أكثر من ١٠٠٠	ML _{3/2} Metal oxide
Al, Be, Bi, Cd, Co, Ga, Hf, Fe, In, Mg, Mn, Nb, Pd, Se, Ta, Ti, Th, U, Zn, Zr, rare earths	NH ₃	8-Hydroxyquinoline	ML ₃ ML ₂ ML ₃	١٣- أكثر من ١٠٠٠	ML _{3/2} Metal oxide
Ni	NH ₃	Dimethylglyoxime	ML ₂	١٤٠	ML ₂
Pd	حامض	Dimethylglyoxime	ML ₂	١٥٠	ML ₂
Co	حامض	Dimethylglyoxime	ML ₃	٩٠٠	Metal oxide
Fe, Hg, Nb, Ta, W, Zr	حامض قوي	Cupferron	ML ₃	أكثر من ١٠٠٠	Metal oxide
Sb, Bi, Ga, Fe, Mo, Pd, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, rare earths.	حامض مخفف	Cupferron	ML ₃	أكثر من ١٠٠٠	Metal oxide
Al	متعاد	Cupferron	ML ₃	أكثر من ١٠٠٠	Metal oxide
Cu, Cd, Ni	HC ₂ H ₃ O ₂	Anthranilic Acid	ML ₃	أقل من ٢٢٥	ML ₂
Zn, Co, Pb	متعاد	Anthranilic	ML ₃	أكثر من ١٠٠٠	Metal oxide
Cu	NH ₃	Benzoinoxime	ML ₃	٢٢٥-١٠٠٠	Metal oxide
Cs, K, Rb, Ag, Ti	حامض فوسفوري	ML Sodium tetraphenylborate	ML	أقل من ١٥٠	ML
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	حامض	ML Tetraphenylammonium chloride	ML	أقل من ٢٢٥	ML

- (١) يعتمد قياس الاتحاد العنصري لتكوين المركب المرئى على شحنة الكاتيون والعدد التيسيفي له .
 (٢) قد يكون من غير الضروري أحيانا احراق أكسيد المعدن . ويمكن استعمال درجة حرارة أقل حيث يكون مترابط المعدن والمرتبطة بمحدد التركيب في الشكل الموزون .

Solubility

الذائبة

تعتبر الذائبة من الأمور اقامة في التحليل الوزني حيث انها مقياس للطبيعة الكمية لعملية الترسيب . ويمكن ان تعني الزيادة في الذائبة الفرق بين كون الطريقة تصنف كمية او غير كمية .

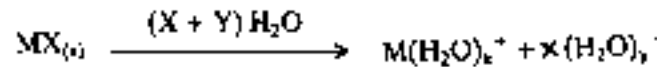
ان فكرة تقسيم المواد الى ذائبة ، او ذائبة جزئيا ، او عديمة الذوبان ، هي مسألة سببية . فلا يوجد أي الكتروليت ، سواء كان ضعيفا او قويا ، عديم الذوبان تماما . فعنلا ، ذائبة AgCl هي 1.3×10^{-4} ج او 1.4×10^{-4} ج

مجم / لتر لجموعة ظروف تجريبية معينة . فإذا كان راسب AgCl يزن حوالي ١ جم وحجم المحلول المرسب حوالي ٢٠٠ مل ، فإن كمية AgCl التي تبقى في المحلول هي حوالي ٠.٣ مجم . وهذه الكمية يصعب قياسها بالميزان التحليلي العادي . وكلما نقص وزن AgCl ، تصبح الكمية الباقية في المحلول ذات قيمة ملموسة اكبر . لذلك يجب إعادة النظر في أية محاولات لفصل ٢٠ مجم من المحلول المرسب بالطرق الوزنية العادية إذا كان المطلوب الحصول على نتائج كمية .

ذائبة KClO₄ في الماء هي ٢.٤ جم / ١٠٠ مل ويمكن تصنيفها كمادة ذائبة جزئياً . وبذلك ، ليس من الممكن تعيين أيون البوتاسيوم كميّاً بترسيبه على شكل KClO₄ في محلول مائي . وحتى باستعمال كميات كبيرة من محلول أيون الكلورات كمعامل مرسب ، فإن الذائبة تبقى كبيرة . ولكن إضافة كميات كبيرة من الايثانول يقلل من الذائبة الى درجة تصبح عندها الطريقة كمية .

ذائبة الاملاح الابونية :

تظهر المركبات الابونية بشكل عام ، أكيد ذائبة في المذيبات القطبية مثل الماء . وتحدث عملية الاذابة لان جزيئات المذيب القطبي تنجذب بدرجة كافية الى الايونات وتسحبها بعيداً عن مواضعها في شبكية البلورة . واثناء هذه العملية تصبح الايونات متداوية Solvated.



وبالرغم من أن الكاتيون والانيون يمثلان بشكل ايونات متداوية الا ان التجاذب بين جزيء الماء وايون المعدن ضعيف . ولما كانت جزيئات الماء والايونات في المحلول في حركة سريعة مستمرة فإن عدد جزيئات الماء حول أيون المعدن يميل الى التغير ويشار الى العدد المتوسط بعدد التمييز Hydration number . وفي البلورات المتمينة يكون عدد جزيئات الماء ثابتاً .

ذائبة المركبات التساهمية :

تتمتع ذائبة المركبات التساهمية على الاشكال البنيوية للجزيئات . فبعض المركبات ابونية الصمة بينما البعض الاخر تساهمي الصفة تماماً . ويوجد قول مألوف في الكيمياء بقول "الشيء يذيب مثله" . وهذا يعني أساساً أن القوى فيما بين الجزيئات المتشابهة مماثلة لتلك التي بين الجزيئات المتطابقة . وبذلك ، يمكن ان تحمل جزيئات جديدة محل أخرى اذا كانت متشابهة . ويمكن تقسيم القوى التي تمسك الجزيئات بعضها ببعض الى ٤ قوى لندن (قوى التجاذب القطبية المستحثة) Induced dipole attractions وقوى التجاذب ثنائية القطبية Dipole-dipole forces وقوى التجاذب بين الايونات والجزيئات ثنائية القطبية Ion dipole forces والرابطة الهيدروجينية (ترتبت هذه القوى بترتيب زيادة القوة) .

فإذا كان السائل متماسكاً بفعل رابطة هيدروجينية يذوب فيه سائل اخر ومادة صلبة شريطة ان يخترق السائل والصلب عن رابطة هيدروجينية . وبالمثل ، يكون عضوان مختلفان من كل من الانواع الاخرى محاليل بشرط ان يعمل احدهما كمذيب .

ونذ لمن المهم جداً النظر الى ذائبة العامل المرسب في التحليل الوزني وخصوصاً عند استعمال مفاعلات مرسية عضوية . فإذا كان المفاعل المرسب محدود الذائبة فإن الراسب تصحبه شوائب عند زيادة المفاعل . ويحتوي العديد من المفاعلات المرسية العضوية على مجموعات وظيفية قاعدية او حامضية بحيث تزداد ذائبة هذه المركبات في الماء وفي مذيبات

قطبية اخرى . وغالبا ما تزداد ذائبية مفاعل مفيد تحليليا بإدخال مجموعة حامض السلفونيك Sulfonic acid group في الحزبي .

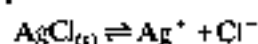
وهكذا يذرك العوازل التي تؤثر في الذائبية يمكن اختيار مذيب او خليط مذيب مناسب او يمكن تطوير العامل المرسب بتيورا لزيادة الذائبية . ولحسن الحظ يوجد العديد من نتائج الذائبية في عدد من كتب المراجع التي تدون الخواص الفيزيائية للمركبات .

Solubility Product

حاصل الاذابة

يمكن ان يستخدم حاصل الاذابة (K_{sp}) للتنبؤ بانفضل الظروف لتكوين واذابة الرواسب . وهذا يتضمن متغيرات مثل درجة الحرارة و pH ، وتركيزات المفاعل المرسب وتركيز الملح الحامل وتركيب المذيب .

فلكوريد الفضة تكون تعبيرات ثابت الاتزان وحاصل الاذابة هي :



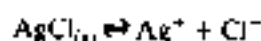
$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (ج)}^2$$

وعند نقطة الاتزان ، تحدث تفاعلات متعاكسة في المحلول المشبع . ففي احد الاتجاهات تفر الايونات من سطح البلورة الى المحلول ، بينما في الوقت نفسه تترسب ايونات على سطح البلورة . وتتضمن هذه العمليات حركات معقدة ، بالرغم من انها وصفت بطريقة مبسطة جدا .

وغالبا ما توجد علاقة سهلة بين حاصل الاذابة والذائبية . وهذه الحالات ، يمكن حساب ذائبية الملح ، من حاصل الاذابة او حاصل الاذابة من الذائبية . وفيما يلي امثلة لهذه الحسابات .

المثال ٣-٧ :

احسب الذائبية الجزيئية للملح AgCl ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$) .



$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (ج)}^2$$

ويتبع من ذلك ان

$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = S$$

ونذلك

$$S = 1.34 \times 10^{-5}$$

$$S = 1.34 \times 10^{-5} \text{ ح}$$

المثال ٤-٧ :

وجد ان ذائبية $BaSO_4$ هي 1.4×10^{-5} ص . احسب حاصل الاذابة



$$[\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = K_{sp}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ م.ج}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ م.ج}$$

$$[1.0 \times 10^{-10}] [1.0 \times 10^{-10}] = K_{sp}$$

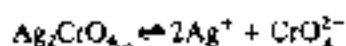
$$= 1.0 \times 10^{-20} \text{ (ج)}$$

ومن مفهوم حاصل الذابة ، يمكن استنتاج انه اذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- أقل من $1.0 \times 10^{-10} \text{ م.ج}$ ، لن يتكون راسب . وبمجرد الوصول الى هذا التركيز ، فان AgCl المتكونة او المضافة ستوجد على شكل راسب ، اذا تعدت تركيزات الايونات $1.0 \times 10^{-10} \text{ م.ج}$ (ولم تتغير درجة الحرارة) يكون المحلول فوق مشبع .

ليس من الممكن دائماً أن يقترح أي من مجموعة املاح هو الاكثر ذوباناً بمجرد النظر الى قيمة حاصل الذابة . ويوضح ذلك بالنظر الى المثال التالي .

المثال ٥.٧ :

احسب الذائبية الجزيئية لمادة Ag_2CrO_4 ($K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$)



$$[\text{CrO}_4^{2-}] [\text{Ag}^+]^2 = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (ج)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2S = \text{Ag}^+ \\ S = \text{CrO}_4^{2-} \end{array} \right. \text{ بناءً على التفاعل}$$

$$1.0 \times 10^{-12} = [S] [2S]^2$$

$$S = 1.0 \times 10^{-6} \text{ م.ج}$$

أي أن كرومات الفضة Ag_2CrO_4 اكثر ذوباناً من AgCl ، بالرغم من أن حاصل اذابة Ag_2CrO_4 اقل من AgCl . ويمكن التنبؤ كميًا بترتيب الذائبية بناءً على مقارنة ثوابت حاصل الذابة وذلك فقط في حالة الألكتروليتات التي لها نفس نوع التكافؤ .

المثال ٦.٧ :

محلول مشبع من PbF_2 في حالة اتزان مع PbF_2 صلب . وحُد ان ذائبية تساوي 0.14 م.ج بحجم PbF_2 / مل . احسب K_{sp} لمادة PbF_2 .



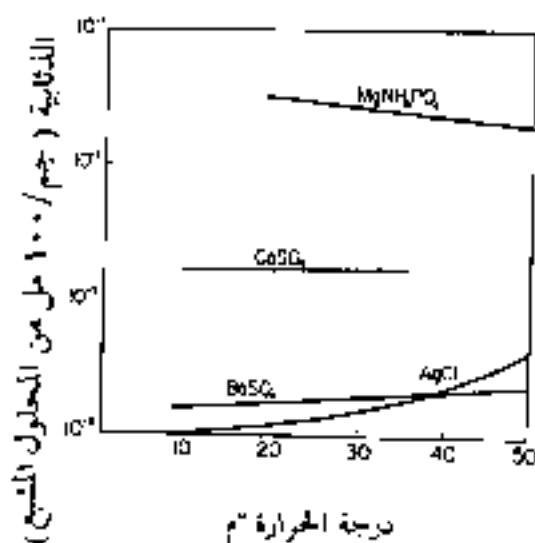
$$[\text{F}^-]^2 [\text{Pb}^{2+}] = K_{sp}$$

$$\begin{aligned}
& \text{جم } \text{PbF}_2 / \text{لتر} \div \text{جم } \text{PbF}_2 / \text{مول} = \text{مولات } \text{PbF}_2 / \text{لتر} \\
& 0.514 \text{ جم} / \text{لتر} \div 254 \text{ جم} / \text{مول} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ مول} / \text{لتر} \\
& [\text{Pb}^{2+}] = 2.02 \times 10^{-3} \text{ ج} \\
& [\text{F}^{-}] = 2 \times 2.02 \times 10^{-3} \text{ ج} \\
& K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (2.02 \times 10^{-3})^2 (4.04 \times 10^{-3}) = 3.3 \times 10^{-8} \\
& K_{sp} = 3.3 \times 10^{-8} \text{ (ج)}
\end{aligned}$$

العوامل التي تؤثر على حاصل الذابة :

توجد ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على K_{sp} ، وهي : درجة الحرارة ، والمذيب ، وحجم الجسيمات .

في أغلب الأحيان يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة الى زيادة الذائبية وحاصل الذابة فمثلا يذوب PbCl_2 ($K_{sp} = 1.7 \times 10^{-5}$) جزئياً عند درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ، الا ان هناك استثناءات ، فبعض الاملاح تذوب مع فقد للطاقة وتنخفض ذائبيتها او حاصل ذابتها او تتغير تغيراً طفيفاً فقط مع ارتفاع درجة الحرارة . وبين الشكل (5-7) تأثير درجة الحرارة على ذائبية العديد من الاملاح ذات الاهمية التحليلية

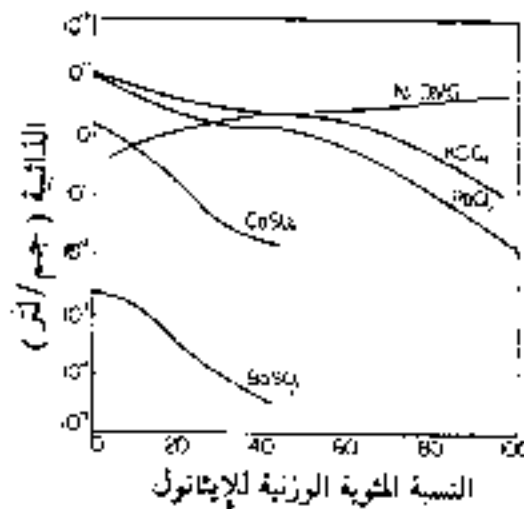


الشكل 5-7 : تغير ذائبية العديد من الرواسب ذات الاهمية التحليلية مع درجة الحرارة . نقلاً عن

(H. Stephen and T. Stephen. "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds," Vols. 1-2, Pergamon Press, Oxford, 1964.)

ويمكن التنبؤ باتجاه تغير الذائبية مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ لوتشاتيليه . فحيث ان زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فان الاتزان بين الراسب وايوناته في المحلول يحتل تبعاً لما اذا كانت حرارة المحلول ماصة Endothermic (حيث تزداد الذائبية) او طاردة Exothermic (حيث تنقص الذائبية) .

يزدي استعمال مذيب له ثابت عزل Dielectric constant اقل الى نقص في الذائبية . فعالمياً ما تنقص ذائبية مادة معتدلة الذوبان في الماء باضافة الكحول او مذيب ما يمتزج بالماء . ويتضح تأثير المذيب المختلط في الشكل (٦-٧) ، فالزيادة في ذائبية التيكل (11) ثنائي ميثيل الجليوكسيم Ni(II)-Dimethylglyoxime بزيادة تركيز الكحول هي نتيجة (١) ان المركب تسامي ، و(٢) وجود التركيب العضوي في المركب .



الشكل ٦-٧ : ذائبية العديد من الأملاح من مخاليط الكحول والماء . (انظر المراجع في الشكل ٧-٥)

وكلما نقص حجم الجسيمات يبدو ان الذائبية تزداد . وهذا تأثير مبدئي لمعدل السرعة ، ولا يمثل طرف اتزان . واذا سخن المحلول يبطء فان الجسيمات الصغيرة تدوب تدريجياً ، ويُحافظ على التشيع بترسيب كمية مكافئة على بلورات اكبر . وبذلك ، تنمو البلورات الاكبر على حساب الاصغر .

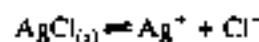
Common Ion Effect

تأثير الايون المشترك :

اذا اضيف ايون كلوريد على شكل كلوريد بوناسيوم الى محلول AgCl مشبع ، فانه يوضع جهد Stress على الاتزان الموجود في النظام . ويسبب الايون المشترك (ايون الكلوريد) اختلال الاتزان تجاه تكوين AgCl صلب . فتكون النتيجة النهائية ، هي نقص في تركيز ايون الفضة في المحلول . واذا اضيف المزيد من KCl ينقص تركيز ايون الفضة اكثر . وهذا مثال لتأثير الايون المشترك ، ويمكن حساب كمية التأثير بواسطة مبدأ حاصل الاذابة .

المثال (٧-٧) :

احسب ذائبية AgCl في وجود (أ) ٠.٠٠١ م و(ب) ٠.١ م KCl



$$10^{-10} \times 1.8 = [Cl^-][Ag^+] = K_{sp} \quad (ج)$$

$$[Ag^+] = (ب) \quad \text{الذائبة}$$

$$[Cl^-] = 0.001 + S$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [S][0.001 + S]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = S$$

$$[S] = Ag^+ \quad (ب)$$

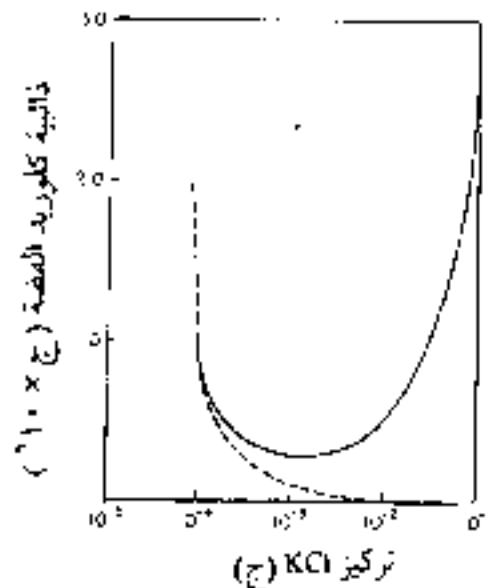
$$0.001 \approx S + 0.001 = [Cl^-]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [S][0.001]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [S] \quad \text{ج}$$

ونأثر الأيون المشترك واضح ، عندما نقارن هذه الذائبة بالذائبة في غياب الأيون المشترك ، (انظر المثال ٣.٧) . ويجب ان يلاحظ ايضا ان التقريب في Cl^- معقول في (ب) ، لان S صغيرة جدا . ولكن هذا التقريب ، لا يجوز استخدامه في (أ) (يجب اختبار التقريب دائما) .

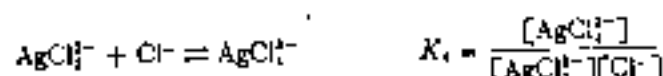
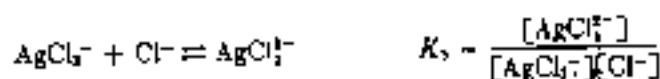
يبين الشكل (٧-٧) مقارنة بين ذائبة $AgCl$ المحسوبة ، مع الذائبات المعينة تجريبيا بدلالة تركيز KCl . فكلما ازداد تركيز KCl ، وصلنا الى نقطة تزداد عندها الذائبة الحقيقية ، بدلا من ان تنقص ، كما هو متوقع بتأثير الأيون المشترك . وعلى سبيل المثال ، قيمة ذائبة $AgCl$ المحسوبة تجريبيا في 0.1 من KCl ، تعادل حوالي 3000 ضعف القيمة المحسوبة . لذلك ، يجب ألا يستخدم تأثير الأيون المشترك بلا مبالاة في طرق التحليل الوزني . ويمكن الاسترشاد ، في حالة عدم توافر نتائج دقيقة باستعمال الأيون المشترك بما لا يزيد عن 0.1 من كمية زائدة .



الشكل (٧-٧) . ذائبة كلوريد الفضة
من وجود أيون مشترك (KCl) . (.....)
يمثل الذائبة المحسوبة و (-) يمثل الذائبة
الناتجة من التجربة .

(L. Lieser, Z. Anorg. Allgem. Chem. **292**,
97, (1957). See also A. Pinkus and A.M.
Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg. **46**,
64 (1973).

ان فشل منحني الذائبة المحسوبة في ان يتبع المنحنى التجريبي في الشكل (٧-٧) ، يثبت ان النظام ليس مجرد نظام بسيط ، يتكون فيه فقط $AgCl$ غير الذائب . فهناك اربعة خطوات اثران اضافية يجب مراعاتها .



وعند زيادة مستويات KCl ، تزداد أهمية كل من هذه الأنواع ، والنتيجة النهائية هي زيادة الذائبية . ولما كان حاصل الذوبان يتطلب تركيزات الاتزان لايون الفضة ، وايون الكلوريد ، فان التفسير يجب ان يُعمل لكل الاتزانات الاخرى ، كما هو مبين في نظام الفضة والكلوريد .

وقد يحدث تكون ازواج من الايونات ، أو غير في نظم بسيطة اخرى . فاذا كان الذائب ملح حامض ضعيف أو قاعدية ضعيفة ، تتأثر الذائبية بالرقم الهيدروجيني pH وفيما يلي مثال لتأثير pH :



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}] = 10^{-10} \times 10^{-9} = K_{sp}$$

فبخفض الرقم الهيدروجيني ، يحدث تجمع طبقا للمعادلات :



وبذلك ، يؤدي انخفاض pH الى زيادة ذائبية CaC_2O_4 من خلال تكوين $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ و HC_2O_4^- .
تأثير الملح المختلف :

Diverse Salt Effect

يكون التعريف الدقيق لحاصل الاذابة باستخدام الفعاليات . لذلك ، في حالة MX ،



يكون التعبير عن حاصل الاذابة :

$$a_{\text{X}^-} \cdot a_{\text{M}^+} = K_{sp}^{\circ}$$

حيث K_{sp}° هو ثابت حاصل الاذابة باستخدام الفعاليات .
وبالتعويض عن الفعالية :

$$[\text{X}] \cdot \gamma [\text{M}^+] = K_{sp}$$

(٦-٧)

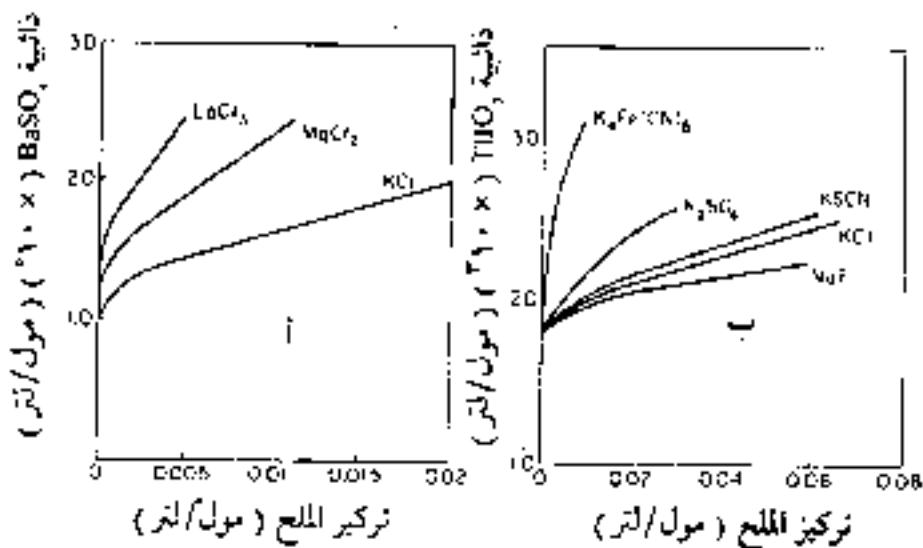
$$[X^-][M^+] = \frac{K'_{sp}}{\gamma_{X^-}\gamma_{M^+}} = K_{sp}$$

في المعادلة (٦-٧) ، K_{sp} هو حاصل الإذابة باستخدام التركيزات وهو دالة القوة الأيونية في المحلول حيث القوة الأيونية هي مقياس لمحتوى الأيونات في المحلول .

عند زيادة تركيز أيون مختلف (الملح المختلف الذي لا يحتوي على أيونات مشتركة مع الملح غير الذائب المدروس) تزداد ذائبة الراسب غير الذائب ، وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة في حاصل الإذابة فإذا كانت معاملات المعادلة K_{sp} معروفة يمكن حساب الذائبة عند تركيز مثبت لأيون المختلف . وعموماً ، فإن هذا التأثير ، يلاحظ عملياً أكثر منه حسابياً .

وتؤثر شحنة الألكتروليت في المحلول على الذائبة . فقد لوحظ تجريبياً ، ازدياد الذائبة بزيادة شحنة الألكتروليت المختلف ، وبين أشكال (٨٧ أ و ب) مثالين نموذجيين .

تؤثر أيضاً شحنة الأيونات في الراسب على ذائبه في وجود الكتروليت مختلف فمثلاً ، بزيادة تركيز KNO_3 تزداد ذوبانية $BaSO_4$ بسرعة أكبر مما وجد في حالة $AgCl$ وهذا موضح في الشكل (٩٧) وعموماً كلما ازدادت شحنة أيونات الراسب ، يزداد تأثير الأيون المختلف على زيادة ذائبة الراسب .

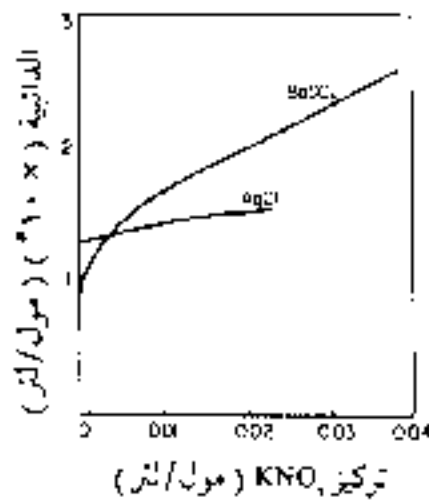


الشكل ٨ - ٧ : ذائبة (أ) كبريتات الباريوم و (ب) يودات الثالوس $Thalious iodate$ في وجود أيونات مختلفة متعددة .

(أ) عن (E.W. Neuman, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 879 (1933))

(ب) عن (R.P. Bell and J. H. R. George, Trans Farad. Soc. **44**, 619 (1953) See also W.F. Linke, "Solubilities of

Inorganic and Metal — Organic Compounds," Vols 1-2 fourth ed. Van Nostrand, New York, 1958.



الشكل ٧ - ٩ : تأثير تكافؤ الراسب على دائيته من وجود ايون مخلف

(Form E. W. Neuman, J. Amer. Chem. Soc. Soc. 55, 879 (1933). S Popoff and E. W. Neuman, J. phys. Chem. 34.

1853 (1936).) See also W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal — Organic Compounds." Vols 1-2

Fourth ed., Van Nostrand, New York, 1958.

بين جميع حسابات الاتزان تعتبر تلك المتضمنة لحواصل الاذابة اكثرها شكاً ، وخصوصاً عند استعمال صيغها المبسطة . فغالبا ما تتضمن العديد من خطوات الاتزان المختلفة (تكوين المعقدات والتميز ، وتكوين ازواج الايونات ، والتجمع) ، بينها تكون القوة الايونية في انظمة اخرى هي العامل المحدد . وقد لا تتوافر ثوابت الاتزان المختلفة لهذه التفاعلات المتنافسة . كما يوجد تعقيد اخر وهو اكتشاف تتضمن خطوات اتزان لم تكن معروفة .

ولا توجد قيم K_{sp} عند قوة ايونية معروفة لجميع الانظمة . وغالبا لا تغطي هذه القيم مدى القوة الايونية المستعمل في طرق التحليل الوزني . لهذا السبب ، يجري الكيميائي الحساب وهو يعلم بوجود خطأ . ولحسن الحظ ، فان الخطأ صغير في التحاليل الروتينية ، وفي معظم التحاليل الكمية والكيفية ، المستخدمة مخبريا . الا ان توجد حالات كثيرة ، تتطلب تعبيراً اكثر دقة للنظام الكيميائي . لذلك ، يجب ان تتضمن صيغة الحل تعبيرات نصف الاتزان المختلفة ، وتأثير الايون المشترك . وفي مثل هذه المواقف ، يجب ان يتوقع الكيميائي الحاجة الى تعيين حاصل الاذابة عند القوة الايونية المطلوبة ، وربما يحتاج حتى الى تعيين ثوابت الاتزان المختلفة للاتزان المتنافسة الاخرى الموجودة .

Typical Gravimetric Examples

أمثلة نموذجية للتحليل الوزني

نعرف تشكيلة واسعة من طرق التحليل الوزني المعقدة . وعموماً ، فان الغالبية العظمى من هذه الطرق ، هي لتعيين أنواع غير عضوية ، اكثر منها لتعيين انواع عضوية .

وتعتمد الطريقة الوزنية الى الحاجة الى وقت طويل وإلى عدم امكانية مكنتتها . لهذا الاسباب طُوّرت طرق اخرى في المجالات التي تجري فيها تحاليل متكررة . وبالتالي ، غالبا ما تستعمل الطرق الوزنية بشكل روتيني في التحاليل الطبية ولضبط الجودة حيث تعين الانواع العضوية .

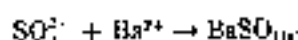
ويوضح العديد من الامثلة هذا الاتجاه . فيمكن تعيين البروتين الكلي في المصل بالتحليل الوزني . وفي هذه الطريقة ، يضاف الاسيتون الى المصل العينة ، ويرسب البروتين الكلي ، ثم يرشح ويغسل ويجفف ويوزن . وتعتمد كل

الطرق الطبية الأخرى على قياس مكون ما من مكونات البروتين . فالكوليستيرول Cholesterol ، الذي يعين كثيراً في المختبر الطبي ، يمكن ترسيبه بإضافة ديجيتونين Digitonin (سكر معقد يكون سوعاً متساوي المولات مع الكوليستيرول) ، ثم الترشيح والغسيل والوزن . ويمكن ترسيب الصوديوم واليوتاسيوم في العينات البيولوجية ، على شكل استئات يورانييل الزنك والصوديوم Sodium uranyl zinc acetate ، ونيتريت الكوبالت واليوتاسيوم Potassium cobalt nitrite على التوالي .

بالرغم من أن هذه الطرق تعطي دقة واتقاناً جيدين ، إلا أنها لا تستعمل بسبب الوقت اللازم لكل تعيين . ولكن قبعتها في أنها تستعمل لتعبر المعايير اللازمة لطرق أقل حاجة للوقت لتتحقق من مدى الاعتماد على طرق مطورة حديثاً . ولهذا الأسباب ، لا تزال هذه الطرق الوزنية ذات قيمة .

تعيين الكبريت :

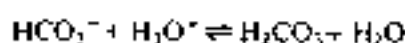
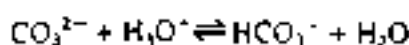
يمكن تعيين الكبريت بسهولة بترسيبه على شكل $BaSO_4$:



وهي طريقة مطبقة على مدى واسع لتركيز الكبريت . وعلى الرغم من أنه يمكن استعمال التفاعل لتعيين أيون الباريوم ، فإن تطبيقه الأساسي هو لتحليل الكبريت . والطريقة التجريبية لتعيين الكبريت موجودة في نهاية هذا الفصل .

وقد حُسبت الذائبية لكبريتات الباريوم باستخدام حاصل الذابة ($K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$) ووجدت أنها 1.14×10^{-4} م . هذا وفي التجربة العملية تنقص الذائبية بفعل تأثير الأيون المشترك (تضاف كمية فائضة من أيون الباريوم تصل إلى حوالي ١٠٪ زيادة على الكمية المطلوبة) ، وفي الوقت نفسه فإن الذائبية تزداد نظراً لوجود الحامض . فقد وجد بالتجربة العملية مثلاً ، أن ذائبية $BaSO_4$ هي ٤.٠ مجم / ١٠٠ مل ، وذلك في غياب HCl ، و ١.٠ مجم / ١٠٠ مل بوجود ١.٠ م HCl . كذلك فإن عملية زيادة درجة الحرارة حتى تقرب من ١٠٠°م ، تؤدي إلى زيادة في الذائبية حوالي ١.٥ مرة ، بالمقارنة مع الذائبية الملاحظة عند درجة حرارة الغرفة . وعليه فإذا تمت دراسات الذائبية هذه ، بوجود HCl ، وعلى درجة حرارة مرتفعة ، فإن فعل الأيون المشترك العكسي على الذائبية لا يظهر .

وهناك عدد من الأيونات الأخرى تُكوّن أملاح الباريوم غير الذائبة ، ومن الممكن أن تتداخل هذه الأنيونات في عملية تعيين الكبريتات . وتنضمن هذه الأنيونات : AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، CO_3^{2-} ، $C_2O_4^{2-}$ ، F^- ، PO_4^{3-} ، وأنيونات أخرى عديدة أقل شيوعاً . ومعظم هذه الأنيونات مشتقة من أحماض ضعيفة . وهكذا ، فإذا جعل المحلول حامضياً فإن نجوماً هذه الأنيونات سيحدث ، الأمر الذي يؤدي إلى إنقاص تأثير الأنيونات . فمثلاً ، يحدث نقص في تركيزه من HCO_3^- ، إذا وجدت في المحلول ، وذلك عند تغليب قيمة pH ، ويتم ذلك طبقاً للمعادلات التالية :



وهكذا ، فإن التجمع الذي يحدث يعتمد على كل من تركيز أيون الهيدرونيوم ، وقيم K_a ، للأحماض الضعيفة التي تتركب .

وإذا كان أيون الباريوم هو الذي يُعين بترسيب الكبريتات ، فيجب ألا يوجد العديد من أيونات الفلزات في

المحلول لأنها تُكوّن أيضا كبريتات غير دائمة . والتداخلات الشائعة هي Ag^+ , Ca^{2+} , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} ويمكن إزالة هذه التداخلات وغيرها ، لأي كاتيون ، أو أيون آخر قد يتداخل ، بأحدى طرق الفصل المناسبة .

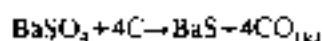
يترسب العديد من الكاتيونات والانيونات مصاحباً BaSO_4 . وبشكل عام يكون الترسيب المصاحب للكاتيونات عديدة التكافز هو الأكثر ، وغالبا ما يؤدي تخفيض pH للمحلول إلى التقليل من الترسيب المصاحب . ويكون مدى الترسيب المصاحب لانيونات NO_3^- و NO_2^- و ClO_3^- شاملا بدرجة كافية تبرر إزالته قبل ترسيب الكبريتات .

ويمكن أن تسعمل اساليب عامة عديدة لإزالة الأيونات . فمثلا ، تتم إزالة انيونات NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- بالتسخين في أوساط HCl ويمكن إزالة العديد من الكاتيونات بالترسيب المسبق على شكل كربونات أو هيدروكسيدات . إلا أنه يجب أخذ غاية الحذر حتى لا تتقلل الكبريتات مع هذه الرواسب . وأحيانا يجب ضبط حالة التأكد . فمثلا ، ينخفض الترسيب المصاحب للحديد Fe بشكل ملحوس ، بتغيير حالة تأكسده من $+3$ إلى $+2$ ، كما أن الوسيلة المفيدة جدا هي تحويل تدخل الكاتيون إلى مترابك ثابت ، بإضافة عامل تعقد (عامل حجب ، انظر الفصل ١٥) .

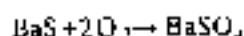
وقد بينت دراسة البلورات الميكرونية لراسب BaSO_4 ، أن الترسيب المصاحب يشتمل باحتباس الأيونات الغريبة ، أكثر منه بواسطة غطاء سطحي خارجي . وعموما ، فالترسيب المصاحب لانيونات على شكل أملاح يارسيوم ، أو كاتيونات على شكل كبريتات معدن ، يشبع التوقعات المقترحة في الفصل الخاص بالترسيب المصاحب . وفي حالة العينات المعقدة ، أو لأغراض الدقة المتناهية ، يجب أن تضبط الظروف التجريبية التي تؤثر على مدى الترسيب المصاحب بعناية . مثل تركيز الأيونات الغريبة ، ودرجة الحرارة ، والترتيب الذي تخطط به للتفاعلات ، والترتيب النسبي لامتزاز الأيونات المختلفة ، ومعالجة الراسب بعد تكوينه .

يرشح الراسب عادة حلال ورقة ترشيح دقيقة لا رماد لها ، كذلك يمكن إجراء الترشيح باستخدام بوتقة جوش Gooch crucible ، أو بواسطة بوتقة مرشحة خزفية ، فإذا استعملت ورقة ترشيح ، تنقل إلى بوتقة خزفية موزونة وتُحرق الورقة بالتدريج وفي النهاية تتفحم وتطرد على شكل بخار H_2O , CO_2 .

إذا أُجريت عملية الاحراق في جو ينقصه الأكسجين بخزل الكربون من ورقة الترشيح BaSO_4 إلى BaS



وبينما يطرد الكربون في النهاية على شكل CO_2 ، بعيد أكسجين الهواء أكسدة BaS إلى BaSO_4 :



إلا أنه إذا كان الأكسجين المتوافر قليلا ، أو إذا حدث اختزال شامل ، فإنه من الأسهل والأسرع ، معالجة الراسب البارد بفطرة من حامض H_2SO_4 المركز ثم إعادة تسخينه بعناية فيؤكسد H_2SO_4 مادة BaS ويتبخر الزيادة من H_2SO_4 بفعل درجة الحرارة المرتفعة .

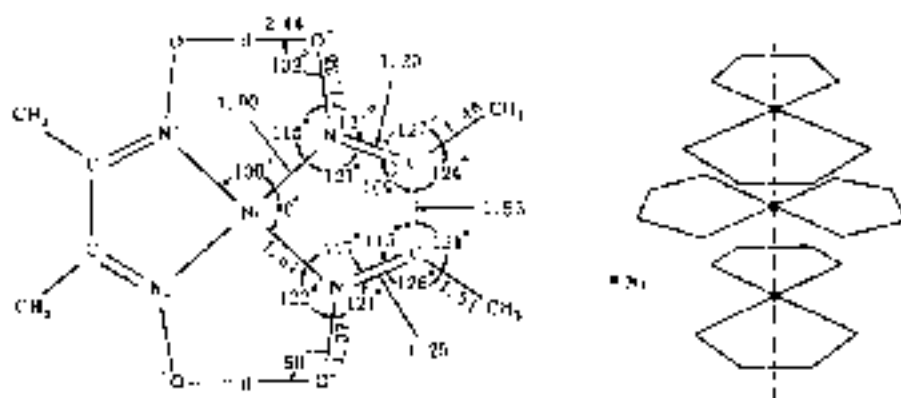


تحفف BaSO_4 حتى ثبت وزنها في فرن لاف Muffle furnace ، أو بواسطة موقد ميكرو Meeker burner ، ونفثح الطرق الكلاسيكية أن يكون تسخين البوتقة مدة ساعة عند درجة حرارة تسب احمرار البوتقة . ومن الثيرموجرام (الشكل ٤-٧) ، يمكن ملاحظة حدوث فقدان بسيط في الوزن مع ارتفاع درجة الحرارة . ويقرر النقص في الوزن ، بأنه بسبب فقد الماء الممتز . ويجب احراق BaSO_4 حتى ثبت الوزن عند درجة حرارة لا تقل عن 800°C ، ويعصل عند درجة أعلى من 900°C .

وقد افترض في المناقشة ان S في العينة موجودة على شكل ايون كبريتات . الا ان العديد من المركبات تحتوي على الكبريت في حالات تأكسد اخرى . وتطبيق هذه الطريقة لتعيين S في هذه العينات يتطلب اكسدة الكبريت الى حالة التاكسد + ٦ كما في (SO_4^{2-}) ، ثم بعد ذلك تتبع نفس الطريقة ، كما لو كانت العينة اصلا تحتوي على S على شكل SO_4^{2-} .

تعيين النيكل على شكل نيكل ثنائي ميثيل الجليوكسيم .

يظهر ثنائي ميثيل الجليوكسيم (DMG) ، درجة عالية من الانتقالية ، تميزه عن جميع العوامل المرسبة العضوية . ففي المحلول الحامضي ، يترسب Pd^{2+} فقط ؛ بينما في المحلول القاعدي الضعيف ، يترسب Ni^{2+} . وتكون ايونات المعادن الاخرى مثل Co^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} معقدات ذاتية ، ويعزى عدم ذوبان معقدات Pd^{2+} و Ni^{2+} بالمقارنة بمعقدات Co^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} الى بنية المعقد . فقد اظهرت دراسات حيود الاشعة السينية ، ان متراكب Ni^{2+} منوي السطح Planar ، وأن ذرات التيكال للجزيئات المجاورة مصفوفة بعضها فوق بعض (٢٥ر٣٢٨) ، في صفوف عمودية على مستوى الجزيئات . وبذلك ، توجد رابطة ولو ضعيفة بين ذرات Ni في الجزيء . وبالعكس ، في بنية النحاس ، تكون ذرات النحاس مصفوفة فوق ذرة اكسجين (٣١ر٤٣٤٢٨ Cu-O) ، وذرات الجزء العضوي من المعقد ، مكدسة في نظام متواز . ويشبه معقد Pd^{2+} مع DMG معقد Ni^{2+} في وجود روابط Pd-Pd ضعيفة . ويوضح الشكل (٧-١٠) الشكل البلوري للمعقد ، وستذكر خواص اضافية للمعقد Ni-DMG في الفصل الخامس عشر .



الشكل (٧ - ١٠) ثنائي ميثيل الجليوكسيم - ثنائي ميثيل الجليوكسيم .

(From L. E. Goddard and R. F. Rundle, Acta Cryst. 6, 487 (1953))

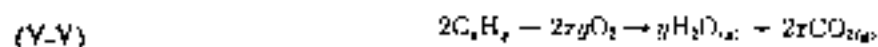
هذه الطريقة لتعيين الوزني للتيكال Ni^{2+} هي طريقة مباشرة . حيث يضاف محلول ١٪ DMG في الكحول الى محلول Ni^{2+} محمض ثم يجعل قاعديا بالامونيا NH_3 . والراسب ، الخالي عموما من الترسيب المصاحب ، يعاد تبلوره مرة اخرى لمدة ساعة عند درجة ٦٠°م لزيادة حجم البلورات ثم يرشح الراسب ، بعد تبريده خلال بوتقة ترشيح زجاجية مسبوكة (يمكن استعمال بواتق جوش ايضا) ، ويجفف عند ١٠٠ - ١٢٠°م ، ويوزن على شكل $Ni-DMG [Ni(C_4H_{10}O_4N_2)]$. يكون الراسب أحمرا ارجوانيا وذا مظهر ضخم زاحف . ولتسبب الاخير يمكن التعامل فقط مع كميات صغيرة من Ni^{2+} بسهولة . وقد بين الشكل (٧-٤) ثيرموغراما استنتج منه ان قياس اتحاد كميات

الراسب $Ni(C_6H_5)_2$ ، يكون ثابتاً بين ٨٠ و ١٧٠°م . اما بعد درجة ١٧٠°م فيحدث تحليل للجزء العضوي من الجزيء .

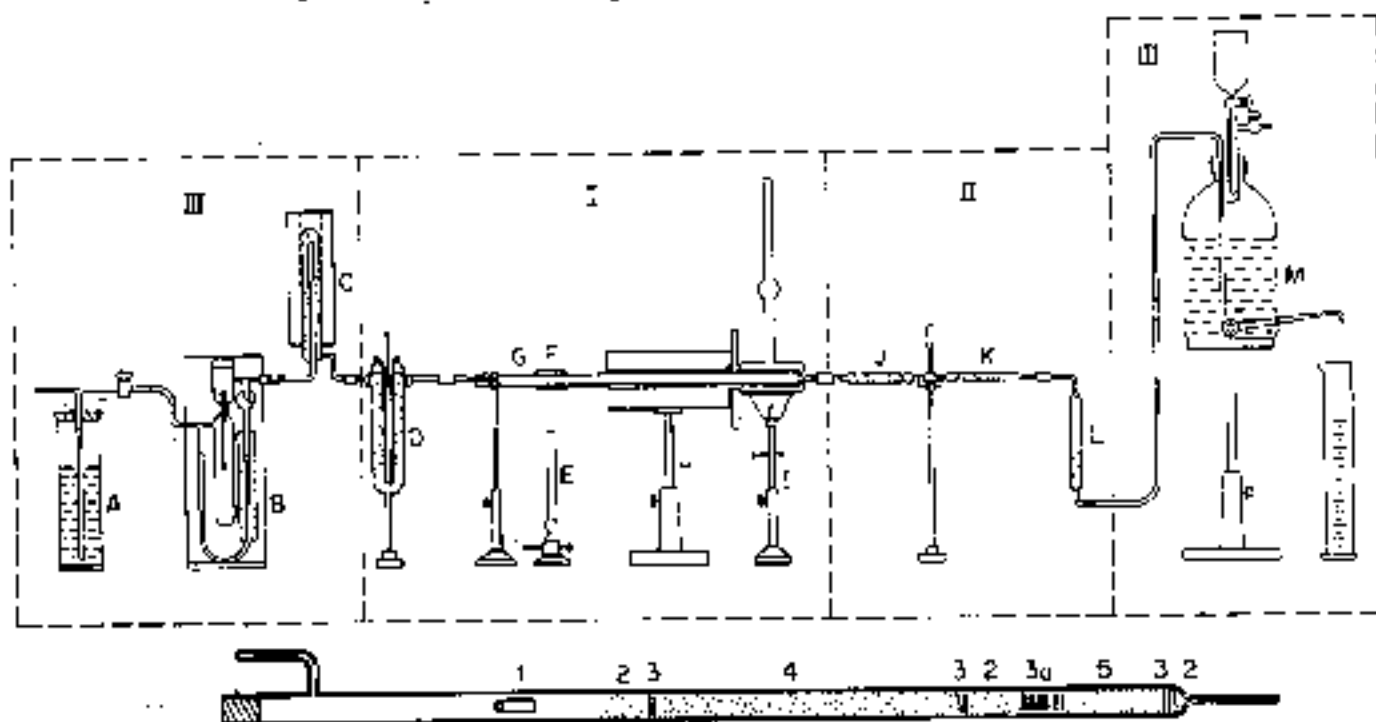
تعيين الكربون والهيدروجين :

قد يفوق العدد الكلي لتعيينات الكربون والهيدروجين جميع التعيينات الأخرى مجتمعة . وباختصار ، من الممكن إثبات قياس الاتحاد العنصري ، والنسبة الذرية الأولية للمركب ، من تحاليل الكربون والهيدروجين . وتساعد هذه النتائج ، بالإضافة الى قياسات كيميائية وفيزيائية ، الكيميائي على تشخيص المادة . وعموماً ، فإنه يمكن الحصول على هذه المعلومات من وزن للعينة في حدود ١٠ مجم .

يُبنى التقدير الميكروني على نظام بيرجل للإحراق ، وهو مثال للطريقة الوزنية التي توزن فيها التواتج المتبخرة . وتتضمن هذه الطريقة انحلال المادة في تيار من الأكسجين في وجود عوامل حافزة .



ويمكن وصف جهاز بيرجل ، بتقسيمه الى ثلاثة اقسام ، وهي : (١) عوامل حافزة مؤكسدة ، (٢) جمع ووزن الماء وثاني أكسيد الكربون ، و (٣) ضبط وامرار الأكسجين . ويظهر الشكل (٧-١١) شكلاً لجهاز بيرجل منفصلاً .



الشكل (٧-١١) . نموذج لجهاز بيرجل للإحراق ونوعية انبوبة الاحتراق . A ، منظم للضغط ؛ B اعدادا للتدفق ؛ C ، مُستعزن مسبق ؛ D ، انبوبة على شكل حرف U ؛ E ، موقد بنسن ؛ F ، علف تيكال ؛ G ، انبوبة احتراق ؛ H ، فرن كهربائي ؛ I ، هاون للتسخين ؛ J ، انبوبة لامتصاص الماء ؛ K ، انبوبة لامتصاص CO_2 ؛ L ، انبوبة تجفيف ؛ M ، انبوبة ماريوت ؛ N ، انبوبة الاحتراق ؛ O ، قارب العينة ؛ P ، سلك فضي ؛ Q ، سدادة اسيتوس ؛ R ، سدادة اسيتوس خائفة ؛ S ، أكسيد نحاس ؛ T ، كرومات رصاص خليط ؛ U ، حبيبات ثاني أكسيد رصاص

(From G Ingram, "Methods of Organic Elemental Microanalysis," by G. Ingram Reprinted by Permission of von Nostrand Reinhold Company.)

توضع العينة في قارب صغير في أنبوبة احتراق ، وتبحر بالتسخين وتتحلل في تيار بظفي ، من الأكسجين في أنبوبة احتراق . ويعمل خليط من أكسيد النحاس وكرومات الرصاص كعامل حفز . كذلك تؤدي إضافة الفضة المعدنية الى إزالة نواتج تأكسد الكبريت والهالوجينات ، بينما يُزيل ثاني أكسيد الرصاص الحبيبي نواتج تأكسد النيتروجين ويحقق الجرح D هدف تخفيف وإزالة الغازات المتداخلة الناتجة من تيار الأكسجين .

وينحرف الماء وثاني أكسيد الكربون خارج أنبوبة الاحتراق ، بواسطة تيار الأكسجين ، الى انابيب الوزن L و K ، في الشكل (١٧-١١) . ففي الأنبوبة L ، يمر الماء على سطح مجفف ، (عادة $Mg(ClO_4)_2$ ، المعروف باسم أنهيدرون Anhydron ، بينما يتم امتزاز ثاني أكسيد الكربون في الأنبوبة K ، على سطح خليط من هيدروكسيد الصوديوم ، ومادة الاسبستوس NaOH-asbestos ، وهو معروف باسم اسكارايت Ascarite . وإذا استعمل الترتيب المعاكس ، فإن أنبوبة CO_2 ستمتز كليهما H_2O و CO_2 . ويبلغ وزن كل من الأنبوبتين ، بما فيها من مادة معينة ، حوالي ٦-١٠ جم . ولتعيين كمية المادوناني أكسيد الكربون في العينة نوزن كل من الأنبوبتين قبل وبعد الامتزاز .

وللحصول على نتائج صحيحة ودقيقة ، يجب معالجة ووزن انابيب H_2O و CO_2 بأقصى عناية ، لان الزيادة في الوزن ستكون في مدى ١-٢٠ عم فقط ، حسب حجم العينة ، ومحتويات C و H فيها . وتعتمد الدقة ، على وزن العينة ، ونوع الميزان الميكروني ، ويمكن الحصول على درجة اعلى من الدقة باستعمال نوع خاص من الموازين الميكرونية التحليلية . الا انه من الضروري ، حتى وباستعمال موازين مناسبة ، تثبيت رؤيتي للعمل ، بشع بقاية التدقيق . فمثلا ، يجب ان نصح الانابيب الزجاجية بانتظام بالشمواه ، نعدد معلوم من المرات ، دائما في نفس الاتجاه . كذلك ، يجب ضبط الزمن فيما بين مسح الأنبوبة ووزنها . وهذه العملية كلها ، يجب اعادةها تماما ، قبل الوزن وبعده . ويوجد مستودع للأكسجين كمصدر للأكسجين ، والاجزاء A و B و C و M ، تقوم بالدور الهام في ضبط معدل دقيق لتدفق الأكسجين .

وقد استعملت كروماتوجرافيا الغاز حديثا (الفصل ٢٤) لتحليل H_2O و CO_2 . الا ان هذه الطريقة ، ليست بدرجة اتقان الطريقة الوزنية ، وانما تقوم بالتحليل بسرعة اكبر .

Homogeneous Precipitation

الترسيب من محلول متجانس

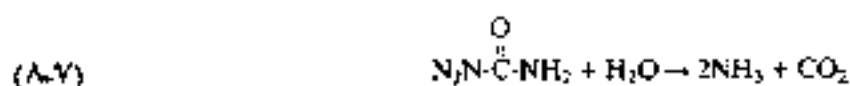
يحدث الترسيب دائما في ظروف فوق التشبع ، عندما يمتزج محلول العينة والمحلل المرسب . ذلك لانه حتى اذا استعمل التحريك المستمر ، مع الاضافة البطيئة لمحاليل مخففة جدا ، فلن يؤدي ذلك الى اخذ الكامل لتكوين بلورات غير منتظمة ، ولا الترسيب المصاحب .

إن إحدى الطرق للحصول والمحافظة على درجة منخفضة جدا من فوق التشبع ، هي توليد الظروف المرئية في موضع التفاعل . وتسمى هذه الطريقة بطريقة الترسيب المتجانس ، وهي لا تؤدي الى تكوين منطقة يتمركز فيها فوق

التشبع ، وبالتالي يكون فوق التشبع مهملاً . ويتج عن ذلك تكون بلورات كبيرة ، وكاملة تقريباً ، وخالية في معظمها من الترسب المصاحب .

وتستخدم طريقتان مختلفتان لإنتاج ظروف مرسبة . في الأولى ، تضاف المواد المتفاعلة التي ستزيد أو تنقص pH للمحلول في موضعه الأصلي (in situ) . وفي الثانية ، يتم توليد المفاعل المرسب خلال تفاعل عميق ، أو خلال تفاعل تحفيز .

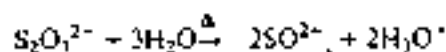
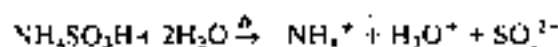
ويمكن استعمال العديد من التفاعلات المختلفة لتغيير pH للمحلول . ويتم أحد احسن التفاعلات لزيادة pH ، بتميز اليوريا H_2NCONH_2 ،

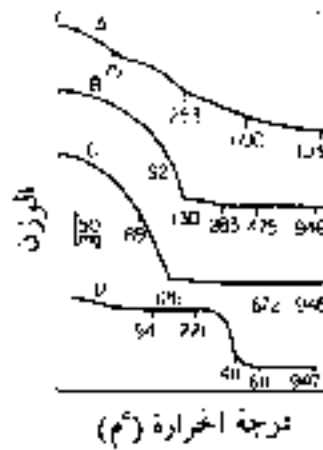


وباستعمال هذا التفاعل ، يمكن ترسيب ، أيونات معادن عديدة مختلفة ، على شكل هيدروكسيدات ، فمثلاً ، لترسيب Al^{3+} كهيدروكسيد ، تضاف اليوريا الى محلول Al^{3+} الحمض . فعند تسخين المحلول ، تنمو اليوريا منتجة NH_3 ، التي تعادل ايون الهيدرونيوم في المحلول ، وترسيب Al^{3+} كهيدروكسيد ، عند الوصول الى $pH = 4.9$. وترسب ايونات معادن اخرى بطريقة مماثلة . والميزة الاضافية لهذه الطريقة هي ان الراسب اكثر كثافة ، واكبر ، واسهل ترشيحاً ، وغالباً ما تتضمن افضل ظروف الترسيب وجود ايون كبريتات ، وايون سكسينات ، مع كون ناتج الترسيب كبريتات فاعدية ، او سكسينات على التوالي . والتفاعلات الاخرى المستعملة لزيادة pH ، هي تحيز الاسيتاميد ، أو سيانات البوتاسيوم ، أو سداسي ميثيلين ثنائي امين Hexamethylenetetramine .

يوضح التيرموجرام في الشكل (7-12) ، التحسين الحادث في الشكل البلوري لترسيب Al^{3+} ترسيباً متجانساً ، على طريقة الترسيب المعتادة كهيدروكسيد . ويعود الفقد في الوزن الى فقد الماء من $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ الى Al_2O_3 . وفي الترسيب بواسطة محلول الامونيا ، يلاحظ فقد تدريجي لراسب الالومنيوم الجيلاتيني المتني . اما عندما يترسب الالومنيوم ترسيباً متجانساً ، فيكون فقد الماء اكثر انتظاماً ، ويكون التركيب معروفاً بوضوح اكثر للراسب المتبلور الاكثر وضوحاً في معالته . والانخفاض الكبير في المنحنى (D) ، هو بسبب تحليل السكسينات . كما يبين التيرموجرام ، ايضاً ، انه يمكن الحصول على درجة حرارة احراق مناسبة ، بسهولة اكثر ، في حالة الالومنيوم المترسب ، بطريقة الترسيب المتجانس .

ويمكن استعمال تحيز حامض السلفاميك Sulfamic acid ، او فوق كبريتات البوتاسيوم Potassium persulfate ، لإنقاص pH او توليد ايون كبريتات لترسيب ايون الباريوم .

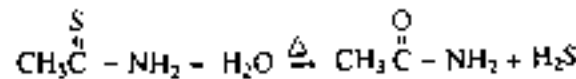




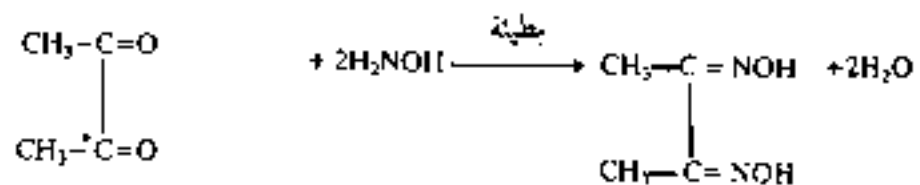
الشكل ٧-١٢ : ترموجرامات هيدروكسيد الألومنيوم المرسب تحت ظروف مختلفة . (A) أمونيألمينية ؛ (B) أمونيا غازية ؛ (C) يوريا ؛ (D) يوريا / حامض بيكسينيك .

(From W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis," Interscience: Wiley, New York, 1964.)

ويعتبر تميؤ الاسترات ، طريقة ترسيب متحاشس مفيدة جدا لإنتاج الإيونات ، التي تكون رواسب مع أيونات المعادن . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن تميؤ الأمينات أيضا ، هو وسيلة لتحقيق pH للمحلول . ومن الأمثلة النموذجية لذلك ، الإنتاج المتحاشس للكبريتات والفوسفات والأكسالات ، من تميؤ كبريتات ثنائي الميثيل ، وفوسفات ثلاثي الميثيل ، وأكسالات ثنائي الميثيل ، على التوالي . وترسب رواسب الكبريتيدات ترسيبا متجانسا من الثيوأسياميد



ويستعمل هذا التفاعل كثيرا في خطط التحليل الكيفي ، للإستغناء عن تخزين غاز H_2S .
والثاني النموذجي لإنتاج العامل المرسب بتفاعل تخليقي في موضعه هو تحضير ثنائي ميثيل الجليوكسم .



فأثناء تكوين DMG متجانسا ، يكون راسبا متبلورا ، واضح المعالم ، سهل الترشيع مع أيون النيكل . ويدون الجدول (٣-٧) ، العديد من المفاعلات الأخرى المفيدة في الترسيب المتجانس .

Calculations

الحسابات

المثال ٧-٨ :

عينة من الشب $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ تحتوي على شوائب خاملة فقط وتزن ٠.٩٢٣٧ جم . بإذابتها وترسب الألومنيوم على شكل معقد الومنيوم - ٨ - هيدروكسي كوينولين $[\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})_3]^{3+}$ بعد

نرشح الراسب وغسله أحرق إلى Al_2O_3 فكان وزنه ٠.٩١٧٠ جم. احسب %Al و %S في العينة .

$$(أ) \quad 100 \times \frac{\frac{Al \times 2}{Al_2O_3} \times Al_2O_3}{\text{وزن العينة}} = \%Al$$

$$= \frac{100 \times \frac{26.98 \times 2}{102} \times \text{جم } 0.9170}{\text{جم } 0.9237} = \%Al = 57.57\%$$

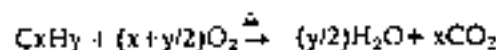
(ب) من تركيب الشب ، فرتان ألومنيوم تكافؤ ٤ ذرات كبريت ، لذلك

$$\frac{100 \times \frac{S \times 4}{Al_2O_3} \times Al_2O_3}{\text{وزن العينة}} = \%S$$

$$= \frac{100 \times \frac{32.06 \times 4}{102} \times \text{جم } 0.9170}{\text{جم } 0.9237} = \%S = 12.48\%$$

المثال ٧ - ٩ :

مركب عضوي نقي يتكرر باعادة تبلوره وله نقطة انصهار حادة (١٢١-١٢٢°م) . أكسد في الجهاز المبين في الشكل (٧-١١) . فكان وزن العينة ، ووزن انبوبة $Mg(ClO_4)_2$ بها فيها ، ووزن انبوبة الاسكاريت كما عُينت باستخدام ميزان ميكروني* : ٤٣٢ر٤ مجم و ١٣٨ر٣ مجم و ٧١٠ر٤١ مجم عن التوالي . فاذا كان وزن انابيب $Mg(ClO_4)_2$ واسكاريت : ٦١٦ر٣٢ مجم و ٣٠٧ر١٥ مجم بعد الاحتراق ، احسب %H و %C في العينة .



انبوبة $Mg(ClO_4)_2$

انبوبة اسكاريت ، مجم

وزن الانبوبة + $CO_2 = 1153.07$ مجم

وزن الانبوبة = ١٠٤٧١٠ مجم

وزن $CO_2 = 10597$ مجم

وزن الانبوبة + $H_2O = 326.16$ مجم

وزن الانبوبة = ٣٠٧١٤٨ مجم

وزن $H_2O = 19.68$ مجم

* يمكن تسجيل الاوزان إلى ٠.٠١ مجم على ميزان ميكروني حر الحركة باستعمال قيمة الحساسية للميزان .

$$\frac{100 \times \frac{C}{CO_2} \times \text{وزن } CO_2}{\text{وزن العينة}} = C\%$$

$$\frac{100 \times \frac{H}{H_2O} \times \text{وزن } H_2O}{\text{وزن العينة}} = H\%$$

$$\frac{100 \times \frac{12.01}{44.01} \times 10.60}{\text{وزن } 4.432 \text{ جم}} = C\%$$

$$\frac{100 \times \frac{1.008 \times 2}{18.02} \times 2.68}{\text{وزن } 4.432 \text{ جم}} = H\%$$

$$C\% = 65.27\%$$

$$H\% = 6.23\%$$

الجدول ٣-٧: الترسيب من محاليل متجانسة :

المركب	المفاعل	العناصر المترسبة
هيدروكسيد Hydroxide	يوريبا Urea	Al, Ga, Th, Fe(III), Sn, Zr
	اسيتاميد Acetamide	Ti
	كلاييات معدنية وفوق اكسيد الهيدروجين	Fe(III)
	Metal chelate and H ₂ O ₂	
فوسفات Phosphate	triethyl phosphate	Zr, Hf
	ثلاثي ايثيل الفوسفات	
	يوريبا Urea	Mg
اكسالات Oxalate	Dimethyl or diethyl oxalate	Th, Ca, Am, Ac,
	اكسالات ثنائي ميثيل او ثنائي ايثيل	Mg, Zn, Ca, rare earths.
	Urea and an oxalate	Ca
	يوريبا واكسالات	
كبريتات Sulfate	Dimethyl sulfate	Ba, Ca, Sr, Pb
	كبريتات ثنائي الميثيل	
	Sulfamic acid	Ba, Pb, Ra
	حامض السلفاميك	

المركب	المفاعل	العناصر المرصبة
	Ammonium persulfate	Ba
	فوق كبريتات الامونيوم	
Sulfide كبريتيد	Thioacetamide	Pb, Sb, Bi, Mo, As, Cd,
	ثيواسيتاميد	Sn, Hg, Mn
Iodate يودات	Iodine and chlorate	Th, Zr
	يودوكلورات	
	Periodate and ethylene	Th, Fe (III)
	Diacetate	
	فوق ايودات وثنائي اسيتات	
	الايثيلين	
	Ce (III) and Bromate	Ce (IV)
	سيريوم (٣) وبرومات	
Carbonate كربونات	Trichloroacetate	
	ثلاثي كلوراسيتات	Rare earths الارضيات النادرة
		Ba, Ra
	Urea and dichromate	Ba, Ra
	يوريا وثنائي الكرومات	
	Cr (III) and bromate	Pb
	كروم (٣) وبرومات	
Chloride كلوريد	Ag ammonia complexes	Ag
	and β -hydroxyethyl acetate	
	معقد قضة مع الامونيا و β -	
	هيدروكسي ايثيل اسيتات	
ثنائي ميثيل الجليوكسيم		
Dimethylglyoxime	Urea and metal chelate	Ni
	يوريا وكلايتات معادن	

المُرْسَب	المُفاعِل	العنصر المُرسَّب
٨ - هيدروكسي كوينولين 8-Hydroxyquinoline	Urea and metal chelate	Al
فلوريد	Fluoroboric acid حامض الفلوروبوريك	La

١ مأخوذة من

M.L. Salutsky, "Treatise on Analytical chemistry," Part I, Vol.I, Interscience, New york, 1959, Page 741. See also L. Gordon, M.L. Salutsky, and H.H. Willard "Precipitation from Homogeneous Solution," Wiley, New York, 1959.

Questions

اسئلة :

- ١ - اوجز الخطوات الاساسية في طريقة تحليل وزني نموذجية .
- ٢ - ما الخطوات في السؤال الاول التي تعتبر اساسية اذا كان المقصود تنقية العينة ؟
- ٣ - عرف معامل القياس بالوزن وصف كيفية استعماله .
- ٤ - هل يجب ان يكون معامل القياس بالوزن كبيرا او صغيرا ؟ لماذا ؟
- ٥ - دوّن معاملات انقياس بالوزن لكل مما يلي مستعملا الصيغ الكيميائية للاوزان الصغية ؟

المادة الموزونة	المادة المطلوبة	المادة الموزونة	المادة المطلوبة
١ - $AlPO_4$	Al	هـ - Fe_2O_3	Fe_3O_4
ب - $AlPO_4$	Al_2O_3	و - $KClO_4$	Cl_2
ج - $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	ز - $BiOCl$	Bi_2O_3
د - Fe_2O_3	Fe	ح - $CaCO_3$	CO_2

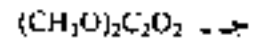
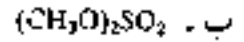
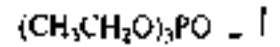
٦ - ما الفرق بين شكل الترسيب وشكل الوزن ؟

٧ - ما الفرق بين وزن ثابت و وزن مطلق ؟

- ٨ - صف المراحل التي تحدث في تكوين راسب .
- ٩ - ما الفرق بين «غرويات» و «نوى» Colloids and nuclei
- ١٠ - لماذا تعتبر القدرة على تعيين النسبة البلورية ذات قيمة ؟
- ١١ - ما هي انواع المعلومات التي يمكن استنتاجها عن المادة من البنية البلورية ؟
- ١٢ - ما المقصود بعملية الخضم Digestion وما الدور الذي تقوم به ؟
- ١٣ - اذكر انواع الترسيب المصاحب .
- ١٤ - اقترح كيف يجب ان يستعمل الترسيب المصاحب بطريقة مفيدة ؟
- ١٥ - ما هو الامتزاز السطحي ؟ كيف يمكن تقليله الى اذن درجة ؟ كيف يمكن زيادته ؟
- ١٦ - لماذا يصعب ترسيب الراسب الجيلاتيني ؟
- ١٧ - ما هي مرابا وعيوب الرسبات العضوية بالمقارنة مع الرسبات غير العضوية ؟
- ١٨ - قارن بين ذائبة المركبات العضوية وغير العضوية في الماء وفي الايثانول . لماذا يوجد هذا الاختلاف ؟
- ١٩ - اكتب تعبير حاصل الاذابة لكل مما يلي :

١ - CaF_2	هـ - $Mg(OH)_2$
ب - $Mg_3P_2O_7$	و - Ag_2CrO_4
جـ - $AlPO_4$	ز - $Cu_3(PO_4)_2$
د - HgS	ح - Cu_2S

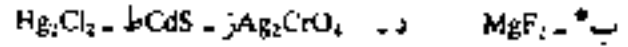
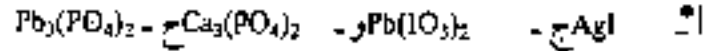
- ٢٠ - ما هي العوامل التي تؤثر في ثابت حاصل الاذابة ؟
- ٢١ - ما هي العوامل التي تؤثر في ذائبة ملح «غير ذائب» ؟
- ٢٢ - ميز بين التركيز والقوة الايونية ؟
- ٢٣ - اكتب معادلات توضح كيف يمكن حذف PO_4^{3-} كمادة متداخلة في التعمين الوزني للكبريتات .
- ٢٤ - ما هي الخطوة الكيميائية التي يجب ان تشمل اذا كان المطلوب تعيين الكبريت في خام الكبريتيد بطريقة التعمين الوزني لكبريتات الباريوم ؟
- ٢٥ - لماذا لا يستعمل $Ba(NO_3)_2$ كمحلول مرسب للكبريتات ؟
- ٢٦ - ماذا سيحدث لمعقد Ni-DMG اذا جفف عند درجة ١٠٠°م ؟ اكتب تفاعلا يمثل ذلك .
- ٢٧ - لماذا يستعمل الكحول كمذيب في تحضير مفاعل DMG ؟
- ٢٨ - اشرح لماذا تزداد ذائبة Ni-DMG في محاليل الكحول والماء بزيادة تركيز الكحول بينما تنقص ذائبة $BaSO_4$.
- ٢٩ - اذكر مصادر الخطأ الممكنة في تعيين C و H بطريقة برجل .
- ٣٠ - لماذا نوصع انبوبة $Mg(ClO_4)_2$ قبل انبوبة الاسكاريت في جهاز الاحتراف المبين في الشكل (٧-١١) .
- ٣١ - اشرح العبارة التالية . لا يمكن استنتاج بنية مركب يحتوي على C و H من تعيين %C . %H
- ٣٢ - ما هو الترسيب المتجانس ولماذا هو مفيد ؟
- ٣٣ - اكتب تفاعل تمؤكل مما يلي :



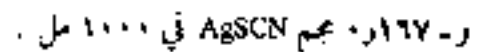
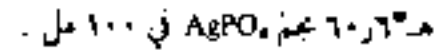
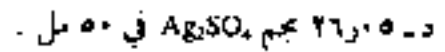
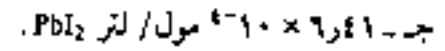
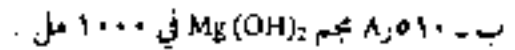
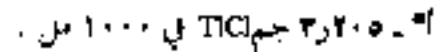
Problems

مسائل

١ - احسب الذائبية من حاصل الاذابة لكل مما يلي (انظر الفهرس II لقيم K_{sp}) .



٢ - احسب حاصل الاذابة من ذائبية كل مما يلي :



٣ - احسب تركيز Ca^{2+}

أ - في ١٠٠٠ لتر من محلول مشبع CaF_2 و

ب - * بعد اضافة ٠٠١ مول من NaF .

٤ - احسب تركيز SO_4^{2-}

أ* - في ٥٠٠ مل من محلول مشبع Ag_2SO_4 مشبع و

ب* - بعد اضافة ٠٠١ مول من $AgNO_3$ الى المحلول في الجزء أ .

٥ - احسب الاجزاء في المليون ppm للبزموت Bi^{3+}

أ* - في ١٠٠٠ لتر من محلول مشبع Bi_2S_3 مشبع و

ب - بعد اضافة ٠٠١ مول من Na_2S الى المحلول في الجزء أ .

٦ - اذا خلط ٢٥٠ مل من محلول ١٢٣٠ ص $AgNO_3$ و ٧٥٠ مل من محلول ٠٠٤١٠٠ ص $NaCl$ ، احسب تركيز

النضة في المحلول معبرا عنه بالمليجرام Ag^+ / مل .

٧ - * اذا خلط ٥٠٠ مل من محلول ٠٠٢٥٠ ص $AgNO_3$ و ١٥٠ مل من محلول ٠٠٢٥٠ ص Na_3PO_4 ،

احسب تركيز Ag^+ و PO_4^{3-} في المحلول معبرا عنه بالمليجرام / مل .

٨ - اي المحلولين يحتوي على ايون فضة أكثر . محلول مشبع من $AgCl$ أو من $Ag_2Cr_2O_7$ ؟

٩ - اي الايونات يُرسَّب أولا عندما يضاف محلول $AgNO_3$ الى محلول ٠٠١ ص من ايون الكلوريد و ٠٠١ ص من

ايون البروميد ؟

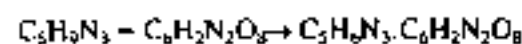
١٠ - * اذيب ١٠٠٠ جم عينة من حام الحارصين ورسَّب الحارصين كفسفات ووزن على شكل $Zn_2P_2O_7$. فاذا

كان وزن $Zn_2P_2O_7$ ٠٠٦٦١١ جم ، احسب النسبة المئوية Zn في العينة .

١١ - اذيت عينة من الحجر الجيري Limestone وزنها ١٠٠٠ جم ورُسب الكالسيوم على شكل اكسالات ووزن على شكل اكسيد CaO. فإذا كان وزن CaO ٥١١٠ جم ، احسب النسبة المئوية المثوية CaCO₃ في العينة .

١٢ - مادة رباعي فينيل بورات الصوديوم Sodium tetraphenylborate ، NaB(C₆H₅)₄ مادة مفيدة كمُرْسَب للبيوتاسيوم . ما هي نسبة K₂O في سماد اذا أعطت عينة منه مقدارها ٤٣١٥ جم كمية من KB(C₆H₅)₄ تساوي ١٨٨٠ جم .

١٣ - يمكن تعيين الهستامين (I) Histamine في مستحضرات صيدلانية معينة بواسطة حامض نيتراينيك Nitranilic acid (II) . فإذا كان قرص واحد بوزن ٩٧١١ جم والراسب (III) يزن ٨٩٩ جم ، احسب مليجرامات الهستامين في القرص .



١٤ - يمكن تعيين الصوديوم في المصل في المختبر الطبي بتربيته على شكل NaZn(MO₂)₃(CH₃CO₂)₆·9H₂O (III) . اذا اخذ ١٠٠ مل من المصل وبعد المعالجة المناسبة تم الحصول على ٢٢٥٣ جم من NaZn(UO₂)₃(CH₃CO₂)₆·9H₂O احسب مليجرامات الصوديوم في المليون من المصل .

١٥ - ما هو وزن اليورانيوم U في الراسب في المسألة ١٤ ؟

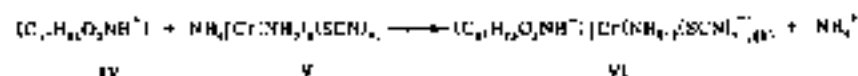
١٦ - عينة من كلوريد الباريوم غير النقي المحتوي على جزئين من الماء ، تزن ٦١٥٩ جم ، كان وزنها بعد التجفيف عند درجة ٢٥٠°م هو ٥٤٠١ جم . احسب H₂O % في العينة .

١٧ - اخذ ١٦١٠ جم من عينة من FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O الذي يحتوي شوائب خاملة فقط . وبعد اذابتها أكسد الحديد ، ورُسب على شكل معقد حديدك مع ٨-هيدروكسي كوينولين Fe³⁺-8-hydroxyquinoline complex Fe(C₆H₄NO)₃ ورشح ، ثم احرق الى Fe₂O₃ فإذا كان وزن Fe₂O₃ ٢١٢٠ جم احسب S % في العينة ؟

١٨ - باستعمال النتائج في المسألة ١٧ ، احسب محتوى الحديد في العينة على شكل %Fe₂O₃ .

١٩ - اذيت عينة من سماد تزن ١٢٥١٠ جم ورُسب الفسفور على شكل MgNH₄PO₄ . جمع الراسب وأحرق الى Mg₂P₂O₇ ، ووجد انه يزن ٢٦١٢ جم . احسب محتوى الفسفور على شكل %P₂O₅ .

٢٠ - كبريتات الأتروپين ، IV ، شبه قلوي alkaloid يستعمل anticholinergic ، ويمكن تعيينه وزنياً بالترسيب بواسطة ثنائي امونوكرومات رباعي ثيوسينات الامونيوم المعروف بملح ركنر V

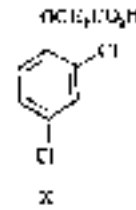
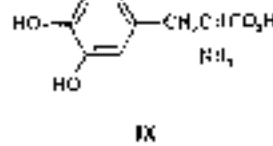
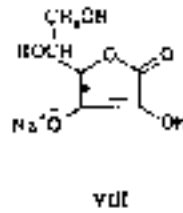
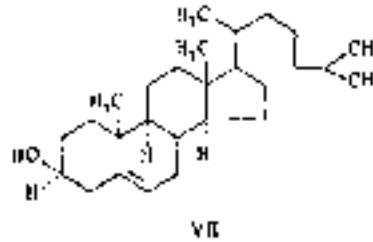
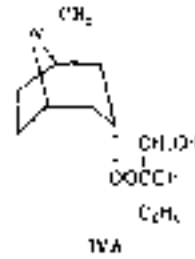


IV

V

VI

فإذا كان وزن ملح ركنر غير النقي هو ٨١٨٦ جم ، والراسب VI يزن ١٢٥٤٠ جم ، احسب / للأتروپين 1VA(C₁₇H₂₃O₃N) في العينة .



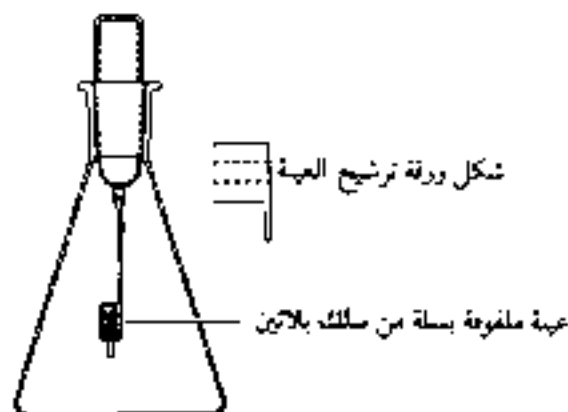
٢١ - استعملت سلسلة من الاختبارات الفيزيائية الكيميائية لتأكد نقاوة عينة من الكوليستيرول ($C_{27}H_{46}O$) الذي تقرر كمعيار لتعيين الكوليستيرول (VII) في الدم . وقد اشتمل جزء من هذه القياسات على تعيين H و O (الفرق بين وزن العينة ووزن الكربون والهيدروجين) باستخدام انبوبة الاحراق في الشكل (١١-٧) . فاذا كان وزن العينة ٦٤١٥ مجم وكان وزن انبوبة الإسكارييت نرن ١٦٢ر١٦٢ مجم قبل الاحراق و ١٣١ر٨٠٤ مجم بعد الاحراق ، فإن $C\%$ و $H\%$ بيننا كانت انبوبة الإسكارييت نرن ١٦٢ر١٦٢ مجم قبل الاحراق و ١٣١ر٨٠٤ مجم بعد الاحراق .

٢٢ - يمكن تعيين محتوى الصوديوم في اسكوريبات الصوديوم عن المستوى الميكروني بنسخين العينة مع H_2SO_4 في قارب صغير من الخزف في تيار مستمر من الهواء الجوي ، (حامض اسكوريك VIII هو فيتامين ج ويستعمل كحامض حر او كملح للحامض في تحضيرات فيتامين ج) . وعند الجفاف يحول الصوديوم Na الى كبريتات صوديوم Na_2SO_4 وتفقد المادة العضوية بشكل H_2O و CO_2 . فاذا كان وزن القارب ٥١٤ر٤٢٨ مجم ، ووزن القارب مع العينة ٥٢٤ر٦٢٢ مجم ، ووزن القارب مع المتبقي ٥١٨ر٠٨٤ مجم ، احسب $Na\%$ في عينة اسكوريبات الصوديوم .

٢٣* - المركب ٣ - (٤ ، ٤ - ثنائي هيدروكسي فينيل) ألانين IX (3,4-dihydroxyphenyl) alanine ٣ - يعرف باسم د-ل-دوبا DL-Dopa مركب هام في كيمياء المنع وفي دراسة مرض باركنسون . فاذا اخذ ١٠ر١٢٥ مجم عينة لتعيين C و H فيها ، احسب عند مليجرات H_2O و CO_2 التي يجب ان تتكون .

٢٤* - عين محتوى الكلور في ميد الاعشاب Herbicide (٢ ، ٤ - ثنائي كلوروفينوكسي) حامض الاسيتيك (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid, X باحراقه في دورق احراق ميكروني بالاكسجين . غلفت عينة ١٢ر١٩٤ مجم

بورقة ترشيح ووضعت في سلة بلاتين ، وأحرقت الورقة مع العينة في جو من الأكسجين في دورق يحتوي على عدة مليترات من محلول Na_2O_2 ، وبعد الاحتراق حمص المحلول بحامض HNO_3 ، وأضيف محلول AgNO_3 ، ثم أعيد ترسيب كلوريد الفضة ورشح في بورقة ترشيح زجاجية باستعمال الطرق الميكروثية . فإذا كان وزن البورقة الفارغة ٤٢.٣١٨ مجم ووزن البورقة بما فيها من كلوريد الفضة ٥٤.٤٣٨ مجم ، احسب النسبة المئوية للكلوريد $\text{Cl}^{\ominus}$ في العينة .



دورق احتراق أكسجين صغير

٢٥ - عينة من مركب عضوي يحتوي على الفسفور تزن ٨.٩٦٦ مجم ، أحرقت بطريقة الدورق الميكروثي باستعمال حامض النيتريك المخفف . ورُسب الفسفور الذي حول إلى $\text{PO}_4^{\ominus}$ بإضافة محلول موليبدات الامونيوم . ثم فصل الراسب بواسطة إصبع الترشيح Filter stick . فإذا كان وزن إصبع الترشيح ٦٦.٤٦٢ مجم ووزن الإصبع مع الراسب المجفف $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3(\text{NH}_4)_3$ هو ٦٨.٣٩٣ مجم ، احسب محتوى الفسفور في العينة معبرا عنه بالنسبة المئوية لخماس أكسيد الفسفور P_2O_5 .

■ إجابات الأسئلة المميزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب

الفصل الثامن

التعادل في الكيمياء التحليلية

Neutralization in Analytical Chemistry

introduction

مقدمة

تستعمل الطرق التحليلية ، المبنية على التعادل بين حامض وقاعدة ، شكل واسع ، في التحليل الحجمي . فبواسطة هذه الطرق ، يمكن تعيين العديد من الاحماض والقواعد العضوية وغير العضوية بدرجة عالية من الدقة والاتقان . وعموما ، فإن الطريقة تستلزم اذابة العينة الحامضية او القاعدية ، ثم معايرة المحلول الحامضي بمعاير قاعدي ، والمحلول القاعدي بمعاير حامضي .

وبالرغم من ان التأكيد هنا على تطبيقات التحليل ، فانه يجب ادراك أن مبادئ التعادل مهمة جدا ايضا ، في الفروع العلمية الاخرى . وبحاول هذا الفصل التأكيد على اهمية خمسة موضوعات رئيسية هي :

١ - احماض وقواعد قوية وضعيفة .

٢ - أنظمة احماض وقواعد قرينة .

٣ - محاليل منظمة .

٤ - التعبير عن وحساب تركيز ايون الهيدروجينوم (pH) لنظام معين .

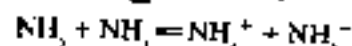
٥ - تطبيقات في التحليل الكمي .

Acid - Base Theories

نظريات الاحماض والقواعد

وبالرغم من ان الكثيرين قد أسهموا في تطوير مفاهيم الاحماض والقواعد ، إلا أن الانجاز الرئيسي ، من جهة نظر حديثة ، كان الاقتراح المقدم من ارهينبوس في عام ١٨٨٤ كجزء من نظرية عامة عن التحلل الالكتروني . وفي هذا الاقتراح ، وصف الاحماض والقواعد ، بأنها تلك الانواع التي تنتج ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد ، على التوالي ، عند اذابتها في الماء . * وقد كان هذا المفهوم ، ولا يزال ، مفيدا تماما ، إلا ان له تحديثاته العديدة . فمثلا ، تطبق التعاريف فقط على محاليل مائية .

وكانت الخطوة التالية الرئيسية في عام ١٩٠٥ عندما حاول فرانكلين ان يشمل المذيب في نظرية الاحماض والقواعد . فقد عرف الحامض بأنه المذاب الذي ينتج كاتيون مميز للمذيب ، والقاعدة هي المذاب الذي ينتج انيون مميز للمذيب . وكترخيص لذلك ، ثنائين الامونيا السائلة تبعاً للمعادلة :



* يوجد البروتون كنوع متزاوب في المحلول المائي . ويسمى هذا النوع بأيون الهيدروجينوم H_3O^+

وبذلك ، فإن NaNH_2 و NH_4Cl هما أملاح حامضية وقاعدية في أمونيا سائلة على التوالي ، حيث أنها تعطي NH_4^+ و NH_2^- .

وفي عام ١٩٢٣ ، عرف برونستد Bronsted ولوري Lowry كل على انفراد ، الحامض بأنه المادة القادرة على إعطاء بروتون لمادة أخرى ، والقاعدة بأنها المادة التي تستقبل بروتوناً . ويعتبر التقدمان الرئيسيان في هذه النظرية هما : أن مفهوم الحامض والقاعدة لم يعد قاصراً على الماء كمذيب ، وأن التفاعل ليس مجرد تفاعل يتضمن أيونات هيدروجين وأيونات هيدروكسيد .

وفي عام ١٩٢٣ وصف لويس Lewis النظرية الالكترونية للأحماض بقوله ، بأن الحامض هو المادة التي يمكن أن تقبل زوجاً من الالكترونات ، والقاعدة هي المادة التي تستطيع أن تعطي زوجاً من الالكترونات . وتبرز أهمية هذه النظرية ، في امكانية امتداد مفهوم الحامض والقاعدة الى العديد من التفاعلات العضوية وغير العضوية ، التي لا تتضمن بروتوناً . ولما كان اهتمامنا في هذا الفصل بالمحاليل المائية ، وبالدرجة الاولى ، بالأحماض والقواعد غير العضوية ، فإن مفاهيم برونستد - لوري وارهينيوس ، هي الأكثر فائدة .

ويؤدي فقد بروتون من حامض برونستد - لوري إلى تكوين قاعد برونستد - لوري المناظرة ، وتسمى قاعدة فرنية . وبالمثل ، عندما تكتسب قاعدة برونستد - لوري بروتوناً تنتج حامض برونستد - لوري ، ويسمى هذا بالحامض الفرين . ويعبر عن الاتزان الذي يصف هذه العلاقة بالمعادلة (٨ - ١) .

الجدول ٨ - ١ أزواج من الأحماض والقواعد المترية حسب قوتها^١

قاعدة مترية ^٢		حامض مترين ^٣	
الصيغة	الاسم	الصيغة	الاسم
ClO_4^-	أيون البيركلورات Perchlorate ion	HClO_4	حامض بيركلوريك Perchloric acid
HSO_4^-	أيون الكبريتات الهيدروجينية Hydrogen sulfate ion	H_2SO_4	حامض الكبريتيك Sulfuric acid
Cl^-	أيون الكلوريد Chloride ion	HCl	كلوريد الهيدروجين Hydrogen chloride
NO_3^-	أيونات النترات Nitrate ion	HNO_3	حامض النيتريك Nitric acid
H_2O	الماء Water	H_3O^+	أيون الهيدرونيوم Hydroxonium ion
SO_4^{2-}	أيون الكبريتات Sulfate ion	HSO_4^-	أيون الكبريتات الهيدروجينية Hydrogen sulfate ion
H_2PO_4^-	ثنائي هيدروجين أيون الفوسفات Dihydrogen Phosphate ion	H_3PO_4	حامض الفوسفوريك Phosphoric acid
CH_3COO^-	أيون الأسيتات Acetate ion	CH_3COOH	حامض الأسيتيك Acetic acid
HCO_3^-	أيون الكربونات الهيدروجينية Hydrogen carbonic ion	H_2CO_3	حامض الكربونيك ^١ Carbonic acid
HS^-	أيون الهيدروكبريتيد Hydrosulfide ion	H_2S	كبريتيد هيدروجين Hydrogen sulfide
NH_4^+	أمونيوم Ammonia	NH_3	أيون الأمونيوم Ammonium ion
CN^-	أيون السيانيد Cyanide ion	HCN	سيانيد الهيدروجين Hydrogen cyanide
CO_3^{2-}	أيون الكربونات Carbonate ion	HCO_3^-	أيون الكربونات الهيدروجينية Hydrogen carbonic ion
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	أيون الفينوكسيد Phenoxide ion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	فينول Phenol
OH^-	أيون الهيدروكسيد Hydroxide ion	H_2O	ماء Water
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	أيون الإيثوكسيد Ethoxide ion	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	كحول إيثيل Ethyl alcohol
NH_2^-	أيون الأميد Amide ion	NH_3	أمونيا Ammonia
CH_3NH^-	أيون الميثيل أميد Methylamide ion	CH_3NH_2	ميثيل أمين Methylamine
H^-	أيون الهيدريد Hydride ion	H_2	هيدروجين Hydrogen
CH_3^-	أيون الميثيد Methide ion	CH_4	الميثان Methane

١ - C A Vander Werf. "Acids, Bases, and Chemistry of the Covalent Bond", D. Van Nostrand Company, New York, 1961.

٢ - المصدر هو

٣ - مدونة بترتيب تنازلي .

٤ - مدونة بترتيب تصاعدي .

١ - هذا الموقع لحامض الكربونيك مبني على حامضه الظاهرة ، فهو يبدو انه حامض ضعيف لأن جزءا صغيرا فقط من ثاني أكسيد الكربون المذاب يكون على شكل H_2CO_3 .

(١ - ٨)

حامض $\rightleftharpoons$ قاعدة + بروتون

ومن الأمثلة النموذجية لذلك :

(٢ - ٨)



(٣ - ٨)



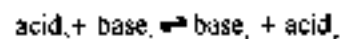
فأيون الهيدروكسيد في التفاعل (٢ - ٨) هو القاعدة القوية للحامض الماء ، أو الماء هو الحامض القوي للقاعدة أيون الهيدروكسيد . وبالمثل ، فالأمونيا هي القاعدة القوية للحامض أيون الأمونيوم ، وأيون الأمونيوم هو الحامض القوي للقاعدة الأمونيا ، وتوجد أزواج من الأحماض والقواعد القوية مدونة في الجدول ٨ - ١ .

Acid And Base Strength

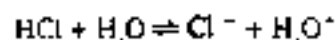
قوة الحامض والقاعدة

تعتبر قوة الحامض أو القاعدة ، تبعاً لمفهوم بروستد - لوري ، بالقدرة على إعطاء أو قبول بروتون على التوالي . وبذلك ، كلما كان من الأسهل فقد أو اكتساب البروتون ، ازدادت قوة الحامض أو القاعدة ، ويمكن تمثيل التفاعل الذي يحدث ، عندما يقترب حامض بروستد - لوري من بعضها ، كما يلي :

(٤ - ٨)



(٥ - ٨)



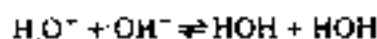
(٦ - ٨)



(٧ - ٨)



(٨ - ٨)



ففي هذه التفاعلات يكون الحامض هو الحامض القوي للقاعدة ، والقاعدة هي القاعدة القوية للحامض . ويكون موضع الاتزان مختلفاً للتفاعلات (٥ - ٨) (٦ - ٨) . ويعبر مدى هذا الاختلاف مقياساً لقوى الأحماض والقواعد المشتركة في التفاعلات .

أما اتجاه التفاعل ، فيكون نحو تكوين الحامض والقاعدة الأضعف . فمثلاً ، في التفاعل (٥ - ٨) HCl حامض أقوى من H_3O^+ ، و H_2O أقوى من Cl^- أيون الكلوريد . وبالمثل ، في التفاعل (٨ - ٨) OH^- قاعدة أقوى من H_2O ، و H_3O^+ حامض أقوى من H_2O ، وبالتالي يتجه كلا التفاعلين أكثر نحو اليمين .

التفاعلات (٦ - ٨) و (٧ - ٨) ليسا في اتجاه النواتج لأن الحامضين الناتجين H_3O^+ و NH_4^+ أقوى من الحامضين الأصليين $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و H_2O على التوالي . كذلك ، القواعد الناتجة أقوى من القواعد الأصلية H_2O و NH_3 ، ويربط الحدود (١ - ٨) قوة بعض الأحماض والقواعد المترافقة ، ويمكن أن يستعمل للتنبؤ في اتجاه تفاعلات الأحماض والقواعد .

وسلك الكثير من الأحماض الأخرى كسلوك HCl وتعرف بالأحماض القوية . وبالمثل يسلك العديد من القواعد الأخرى كسلوك OH^- (مصدرها NaOH) وتسمى هذه القواعد بالقواعد القوية . وهذه الأحماض والقواعد هي أيضاً

جزء من مجموعة واسعة من المواد المصنفة كالبكتروليتات قوية .

ويوجد أيضا حشد من الأحماض ، التي تسلك مثل HCl و H_2O ، والقواعد التي تسلك مثل NH_3 . ونعرف هذه الأحماض والقواعد بالأحماض الضعيفة ، والقواعد الضعيفة على التوالي ، وهي جزء من مجموعة أكبر من المواد التي تصنف كالبكتروليتات ضعيفة .

Leveling Effect :

تأثير التسوية

يجب ان يلاحظ في الجدول (٨ - ٩) ان الماء يمكن ان يسلك كحامض او كقاعدة (امفوتيري (Amphotene) . وبذلك ، اذا اذيب حامض في الماء ينتج ايون الهيدرونيوم ويصرف النظر عن مدى قوة الحامض المذاب فان اقوى حامض يمكن ان يوجد في الماء هو ايون الهيدرونيوم وبالمثل ، اقوى قاعدة هي ايون الهيدروكسيد . وبالرغم من وجود اختلاف في القوى الحامضية بين HClO_4 و H_2SO_4 و HCl ، فهي تبدو متساوية في القوة وضعها في الماء . كما نلاحظ قوة قاعدية متساوية للقواعد LiOH و NaOH و KOH عند وضعها في الماء . ويصبح تأثير المذيب ههما جدا ، كما ان الخواص الحامضية أو القاعدية للمذيب ستلعب دورا هاما في تحديد الحدود الحامضية والقاعدية القصوى في المحلول . ونسمى هذه الخاصية للمذيب بتأثير التسوية . وبذلك ، يسوى كل الأحماض القوية الى قوة ايون الهيدرونيوم وجميع القواعد القوية الى قوة ايون الهيدروكسيد .

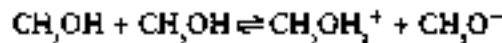
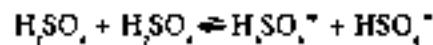
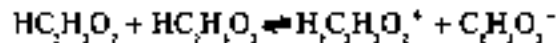
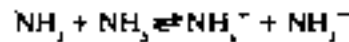
Autoprotolysis

التبرتن الذاتي :

يتأين الماء قليلا ، وبسبب طبيعته الامفوتيرية يمكن التعبير عن التآين بالمعادلة :



حيث يسلك احد جزيئات الماء كقاعدة ويسلك الآخر كحامض . ويسمى هذا النوع من الاتزان التبرتن الذاتي Autoprotolysis . ونورد هنا بعض الأمثلة لمذيبات اخرى تسلك سلوكا مماثلا :



وتعبير الاتزان الذي يصف التبرتن الذاتي في الماء هو :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

(٨ - ٩)

ولان الماء هو المذيب ، تكون فعاليته تساوي واحدا ، لانه في حالته القياسية . اصف الى ذلك ، أنه اذا كانت الفعالية تساوى التركيز ، تصبح المعادلة (٨ - ٩) :

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K$$

حيث K هي ثابت التبرتن الذاتي Autoprotolysis constant .

وقد تم قياس K بدقة بدلالة درجة الحرارة ، فعند درجة ٢٥°م تكون $K = 1.0 \times 10^{-14}$. (ستعمل القيمة

١٠٠ × ١٠^{-١٤} في هذا الكتاب) . كما ندون في الجدول (٨ - ٢) قيم أخرى للثابت K_a ، عند درجات حرارة مختلفة . وبالتالي ، بالنسبة للماء النقي يجب أن يكون $[H_3O^+]$ مساويا $[OH^-]$ أو مساويا ١٠٠×١٠^{-٧} ح . وإذا ازداد تركيز أيون الهيدرونيوم يجب أن ينقص تركيز أيون الهيدروكسيد ، بحيث يكون حاصل ضربهما مساويا ١٠٠×١٠^{-١٤} وبالمثل ، إذا نقص تركيز أيون الهيدرونيوم ، يجب أن يزداد تركيز أيون الهيدروكسيد .

الجدول ٨ - ٢ : ثوابت التبرتن الذاتي للماء بدلالة درجة الحرارة .

pK_a	K_a	θ (°م)
١٤,٧٣٤	$١٠^{-١٤} \times ٠,١٨٤$	٥
١٤,٥٣٥	$١٠^{-١٤} \times ٠,٢٩٢$	١٠
١٤,٣٤٦	$١٠^{-١٤} \times ٠,٤٥١$	١٥
١٤,١٦٧	$١٠^{-١٤} \times ٠,٦٨١$	٢٠
١٣,٩٩٦	$١٠^{-١٤} \times ١,٠١$	٢٥
١٣,٨٣٣	$١٠^{-١٤} \times ١,٤٧$	٣٠
١٣,٥٣٥	$١٠^{-١٤} \times ٣,٩٢$	٤٠
١٣,٢٩٢	$١٠^{-١٤} \times ٥,٤٧$	٥٠

١ - المصدر :

Source: H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions," ACS Monograph No. 137, 3rd ed., © 1958.

pH

الرقم الهيدروجيني .

الطريقة السهلة والمريحة للتعبير عن تركيز أيون الهيدرونيوم هي باتباع التعريف التالي :

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] \quad (٨ - ١١)$$

كذلك :

$$pOH = -\log_{10} [OH^-] \quad (٨ - ١٢)$$

ويمكن التعبير عن :

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (٨ - ١٣)$$

ويحول العديد من المشاكل دون تثبيت نظري دقيق لقياس بسيط مبني على النوعيات للقاعدة عشرة . وعموماً ، فإن لهذه المشاكل علاقة بطبيعة الأجهزة المستخدمة في قياس تركيز أيون الهيدروجين . (عموماً ، تفاسير الفعالية أكثر من التركيز) . ويحل معظم المشكلة إذا كان المطلوب قياس التركيزات بالتعبير المسبق لإجهزة القياس .

ويمكن الافتراض في الغالبية العظمى للتطبيقات الروتينية ان معاملات الفعالية تقترب من الوحدة وان التراكيز والفعاليات متساوية . وبذلك ، يمكن تعريف التسميات pH و pOH و pK التراكيز الجزيئية وبالتعويض في المعادلة (٨ - ١٠) عن K واخذ - لول لكلا جانبي المعادلة ينتج ان

$$14 = \text{pOH} + \text{pH} \quad (8-14)$$

لذلك ، اذا علمت قيمة pH ، يمكن بسهولة حساب قيمة pOH ، وبالعكس : اذا علمت قيمة pOH فانه يمكن حساب pH

مقياس الرقم الهيدروجيني .

تم تثبيت مقياس للرقم الهيدروجيني يعطي ١٤ وحدة بالمعادلة (٨ - ١٤) ، وهو موضح في الجدول (٨ - ٣) وفي هذا المقياس تظهر المحاليل الحامضية بأرقام هيدروجين (pH) اقل من ٧.٠٠ ، والمحاليل القاعدية بأرقام هيدروجين (pH) اعلى من ٧.٠٠ . والعكس صحيح : اذا استعملت قيم pOH ، واذا كان $(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-)$ ، تكون $\text{pH} = \text{pOH} = 7.00$ والمحلول متعادل . وبذلك يمكن التمييز بين المحاليل المتعادلة والقاعدية والحامضية على اساس pH وايضا على اساس تراكيز ايونات H_3O^+ و OH^- . وبالرغم من انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية محلول باستعمال pOH ، الا أنه جرت العادة على استعمال مقياس pH .

ومن الممكن وجود قيم سالبة للرقم الهيدروجيني مما يعني ان تركيز H_3O^+ اكثر من ١ ج . الا ان هذا ليس شائعا لان المحاليل المركزة جدا للاحماض القوية ليست متفككة تماما . والامر الثاني ، هو ان التقريب من فعالية H_3O^+ وتركيز H_3O^+ متساويان ، (اي أن معامل الفعالية = ١) لا يصبح مقبولا في المحاليل المركزة .

pH Of Acid And Base Solutions

الرقم الهيدروجيني لمحاليل الاحماض والقواعد

الاحماض والقواعد القوية .

نصنف الاحماض والقواعد القوية بأنها الكتروليتات قوية ، مما يعني انها عمليا متفككة ١٠٠٪ في الماء . وهذا يعني انه في حالة الحامض القوي مثل حامض الهيدروكلوريك ، يكون تركيز ايون الهيدرونيوم في الماء مساويا للتركيز التحليلي الاصلي للحامض . كما يمكن وصف محلول القاعدة القوية بنفس الطريقة . لذلك ، تحسب pH لمحاليل الاحماض القوية والقواعد القوية بسهولة ، لانه يمكن الوصول اليها مباشرة من التراكيز التحليلية للحامض القوي او القاعدة القوية .

الجدول ٨ - ٣ : مقياس pH - pOH

	حامض عصير كربنك ليمون مخفف	خل	ماء المصهور نقي	ماء زلال	سبب المطبا المطبا	شونبا المنزل	ماء جير	عسل صوديوم مخفف	هيدروكسيد
pH	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
H_3O^+	١٠	١٠٠	١٠٠٠	١٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠
pOH	١٤	١٣	١٢	١١	١٠	٩	٨	٧	٦
OH^-	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠	١٠٠٠٠٠٠٠٠٠
	←	←	←	←	←	←	←	←	←

المثال (١٠٨) .

احسب $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ و pH و pOH لحجم قدره ١٠٠ مل من محلول HCl ٢٥٠ ر. ص .

$$[H_3O^+] = ٢٥٠ \times ١٠^{-٢} \text{ ج (HCl متأين تماما)}$$

$$[OH^-] [H_3O^+] = K_w$$

$$[OH^-] [٢٥٠ \times ١٠^{-٢}] = ١٠^{-١٤}$$

$$[OH^-] = ٤٠٠ \times ١٠^{-١٢} \text{ ج}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log ٢٥٠ \times ١٠^{-٢} = ١,٦٠$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log ٤٠٠ \times ١٠^{-١٢} = ١٢,٤$$

$$pOH + pH = ١٤,٠٠$$

$$١٢,٤ = ١,٦٠ - ١٤,٠٠ = pOH$$

المثال ٨ - ٢ .

احسب pH و pOH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من الماء و ٢٠٠ مل من محلول $NaOH$ ٥٠٠ ر. ص . افترض

ان الحجم جمعياً Additive .

$$\text{مل } NaOH \times \text{ص } = \text{صلي مولات } NaOH$$

$$٢٠٠ \text{ مل} \times ٥٠٠ \text{ ر. ص} = ١٠٠ \text{ مل مول}$$

$$\frac{\text{مل مولات } NaOH}{\text{مل } NaOH + \text{مل } H_2O} = \text{ص } NaOH$$

$$\frac{١٠٠ \text{ مل مول}}{٤٠٠ \text{ مل} + ٢٠٠ \text{ مل}} = ١,٦٧ \times ١٠^{-٢} \text{ ص}$$

$$[OH^-] = ١,٦٧ \times ١٠^{-٢} \text{ (هيدروكسيد الصوديوم متأينة تماما) .}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

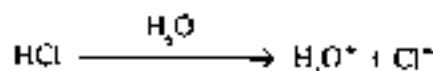
$$pOH = -\log ١,٦٧ \times ١٠^{-٢} = ١,٧٨$$

$$pOH + pH = ١٤,٠٠$$

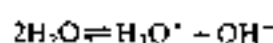
$$١٢,٢٢ = ١,٧٨ - ١٤,٠٠ = pH$$

في حالة المحاليل المخففة جداً للحوامض (أقل من 10^{-3} ج) ، يجب ان يؤخذ في الاعتبار تأين الماء واسهامه في تركيز الاتزان لكل من H_3O^+ و OH^- . وعند تراكم أعلى للحامض او القاعدة يكبت تأين الماء بتأثير الايون المشترك (مبدأ لوشتايليه) ، وتصبح مساهمة الماء ذات قيمة مهملة .
المثال ٨ - ٣ :

احسب $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ و pH و pOH لحلول حامض هيدروكلوريك 0.001×10^{-3} ج . (لا يمكن ان يكون $pH = 3.0$) (أو $pH = -$) او قاعدي لأن المحلول محضر من حامض الهيدروكلوريك ويجب ان يكون حامضياً أي $pH > 7$) .



ونناء على التفاعلات المبنية اعلاه :



$$[OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+]$$

$$([OH^-] [H_3O^+] = K_w) \quad \frac{K_w}{[H_3O^+]} + 0.001 \times 10^{-3} = [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]^2 - 0.001 \times 10^{-3} = (H_3O^+) \times 10^{-14}$$

يمكن حل هذه المعادلة باستخدام معادلة الدرجة الثانية *

$$[H_3O^+] = \frac{0.001 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(0.001 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.001 \times 10^{-3} \pm \sqrt{10^{-10} + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.001 \times 10^{-3} \pm \sqrt{10^{-10} + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.001 \times 10^{-3} \pm \sqrt{10^{-10} + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.001 \times 10^{-3} \pm \sqrt{10^{-10} + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ ج}$$

• للمعادلة : $أس^2 + ب س + ج = ٠$ تكون قيمة المجهول س هي

$$س = \frac{-ب \pm \sqrt{ب^2 - ٤ أ ج}}{٢ أ}$$

$$\begin{aligned}
\text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\
\text{pH} &= -\log [1.28 \times 10^{-4}] = 3.89 \\
K_a &= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\
1.76 \times 10^{-5} &= [1.28 \times 10^{-4}] [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\
[\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 1.37 \times 10^{-5} \\
\text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\
\text{pOH} &= -\log [7.31 \times 10^{-9}] = 8.13
\end{aligned}$$

الحوامض والقواعد الضعيفة .

تشأين الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة جزيئيا فقط . لذلك ، يكون تركيز ايون الهيدروجينوم لحامض ضعيف او تركيز ايون الهيدروكسيد لمحلول قاعدة ضعيفة دائما اقل من التركيز الاصيل التحليلي . ويحدد مدى الفرق بدرجة تأين الحامض الضعيف او القاعدة ويتمثل بثابت التأين . لذلك ، يجب استعمال تعبير ثابت الاتزان في أية حسابات تتعامل مع الاحماض والقواعد الضعيفة .

ثوابت الاتزان .

يوجد آلاف من الحوامض والقواعد الضعيفة وغالبيتها من المواد العضوية ، ويدون القهرس (٣) ثوابت الاتزان للعديد من الاحماض الضعيفة العضوية وغير العضوية الشائعة . وعموماً ، فإن اسباب الفروق بين ثوابت الاتزان هي تأثيرات بنيوية ، فراغية وتركيبية .

بالنظر الى محلول مائي لحامض الاسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ حيث تمثل خطوة الاتزان



عذا افترضنا ان التراكيز تساوي المعاملات يكون تعبير الثأين عند الاتزان

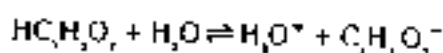
$$(٨-١٦) \quad 1.76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

بهذا التعبير يمكن حساب تركيز ايون الهيدروجينوم لمحلول $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. وكلما نقص ثابت الثأين نلسنة من الاحماض يتناقص ترتيب الحموضة ويقل كذلك تركيز ايون الهيدروجينوم في المحلول .

المثال (٤ - ٨) .

احسب تركيز ايون الهيدرونيوم و pH لمحلول ٠.١٠٠ م من الحمض الاسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

من التفاعل :



يتضح انه لكل ايون هيدرونيوم تتكون كمية مكافئة من ايون الاسيتات . وبذلك ،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$$

و

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] + [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \text{C}_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

فإذا افترض انه قد تأين القليل جدا من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، عندئذ يمكن اهمال $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] \approx 0.100 = \text{C}_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

ويبدو هذا التقريب مقبولا لأن K_a لحمض الاسيتيك صغيرة (1.76×10^{-5}) . وبالتعويض في تعبير ثابت الاتزان

(١٦ - ٨) ينتج :

(١٧ - ٨)

$$\text{C}_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$0.100 \times 1.76 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

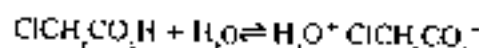
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.88$$

ومن المهم ان ندرك ان الحل للمسألة في المثال (٤ - ٨) حل تقريبي . فالافتراض بأن كمية الحمض الضعيف المتأينة مهملة مبنية على قيمة K_a . ومثل هذا التقريب لا ينطبق على الاحماض الاكوى (ذات قيم K_a اكبر) . والافتراض الثاني بأن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ تنتج فقط من تأين الحمض ، وهذا ينطبق على جميع الانظمة عدا المحاليل المحفزة جدا (10^{-10} م و اقل) . كما ينطبق على الاحماض الضعيفة جدا ($K_a = 10^{-10}$ و اقل) .

ويمكن دائم اختبار صحة التقريب بالتعويض عن القيم المحسوبة في التعبيرات الاكثردة . فمثلا ، حيث ان $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ في المثال ٤ - ٨ ، فان $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 1.76 \times 10^{-5}$ ، وهي لذلك قيمة مهملة بالنسبة للقيمة ٠.١٠٠ في التعبير الذي يعرف $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

المثال (٥ - ٨) .

احسب pH وتركيز جميع الانواع في محلول ٠.١٠٠ م من كلور حامض الاسيتيك $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، $K_a = 1.36 \times 10^{-3}$



$$\frac{[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]} = 10^{-1.0} \times 1.36 = K_1$$

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}) \approx 0.100 \text{ ج} = \text{Conc. initial} \quad (1)$$

$$10^{-1.0} \times 1.36 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.100}$$

$$1.94 = \text{pH} , 10^{-1.94} \times 1.36 = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$10^{-1.94} \times 1.36 = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]$$

$$0.100 \text{ ج} = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$$

يتضح ان التقريب في (1) خاطي ، لان $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ اقل من 10 اصغاف $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]$. او بقول اخر هذا يعني ان اكثر من 10٪ من الحمض الضعيف متأينة . لذلك ، يجب كتابة ما يلي :

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] + [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}] = 0.100 \text{ ج} = \text{Conc. initial}$$

و

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - 0.1 = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$$

هذه المعادلة تقرر ان مجموع الانواع المحتوية على كلورواستات تساوى التركيز التحليلي . وبالتعميص في تعبير ثابت الاتزان ينتج :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - 0.1} = 10^{-1.0} \times 1.36$$

$$0 = 10^{-1.0} \times 1.36 - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad 10^{-1.0} \times 1.36 = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

وهذه يمكن حلها كمعادلة من الدرجة الثانية ذات مجهول واحد (انظر الصفحة 8 - 107) .

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - 0.1} = 10^{-1.0} \times 1.36 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(10^{-1.0} \times 1.36 - 0.1) \pm \sqrt{(10^{-1.0} \times 1.36 - 0.1)^2 + 4 \times 10^{-1.0} \times 1.36}}{2}$$

(1) 2

$$\frac{10^{-1.0} \times 1.36 + 10^{-1.0} \times 1.36 - 0.1}{2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

(حل غير حقيقي)

$$= \frac{10^{-10} \times 1.36 - 10^{-10} \times 2.34}{2} = [H_3O^+]$$

$$10^{-10} \times 1.10 = [H_3O^+] ; pH = 9.96$$

$$10^{-10} \times 1.10 = [ClCH_2CO_2^-]$$

$$10^{-10} \times 8.90 = [ClCH_2CO_2H]$$

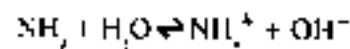
محاليل الأحماض الضعيفة .

نُشبه حسابات تركيز أيون الهيدرونيوم و pH لمحللول قاعدة ضعيفة الحسابات الخاصة بحامض ضعيف ، إلا أن الثابت الذي يستخدم هنا هو K_b . وبذلك ، يحدد التركيز التحليلي لقاعدة ضعيفة وقيمة K_b نوع التقريب الذي يمكن إجراؤه .

المثال ٨ - ٩ .

ما هو $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ و pH لمحللول 0.100 م NH_3 .

(٨ - ١٨)



(٨ - ١٩)

$$\frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-10} \times 1.79 = K_b$$

ولما كانت كميات NH_4^+ و OH^- المتكونة متكافئة :

$$[OH^-] = [NH_4^+]$$

و

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3}$$

فإذا كانت كمية الأمونيا المتأينة صغيرة ، فإن $[NH_4^+]$ مهملة :

$$[NH_3] \approx 0.100 = C_{NH_3}$$

وبالتعويض في المعادلة (٨ - ١٩) ينتج أن :

(٨ - ٢٠)

$$[OH^-] = \sqrt{C_{NH_3} K_b} = \sqrt{0.100 \times 1.79 \times 10^{-10}} = 1.27 \times 10^{-5} \text{ م}$$

$$1.27 \times 10^{-5} \times 7.47 = \frac{10^{-10} \times 1.79}{10^{-10} \times 1.34} = \frac{K_b}{[OH^-]} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.27 \times 10^{-5} \times 7.47) = 9.11$$

أو بطريقة أخرى :

$$\frac{K_a}{[NH_4OH] + [H_3O^+]} = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

$$\sqrt{\frac{K_a}{[NH_4OH]}} = [H_3O^+] \quad (٢١-أ)$$

وبالتعويض عن قيم K_a و $[NH_4OH]$ ينتج $[H_3O^+]$ مباشرة .

ويجب ان يكون ظاهرا انه كلما قلت قيمة K_b لقاعدة فان قوتها كقاعدة تنقص . . وهذا يعني انه كلما نقصت قيمة K_b يقل ايون الهيدروكسيد الناتج في محلول ذي تركيز معين .
الاحماض والقواعد القوية

يمكن كتابة التعبيرات التي نصف تأين احماض وقواعد قوية في الماء ، اذا كانت احماضا ضعيفة او قواعد ضعيفة .
فمثلا : $C_2H_3O_2^-$ قاعدة ضعيفة قوية . للحمض $HC_2H_3O_2$ ، ويمكن كتابة تأينها وتعبير الاتزان لها :
(٢٢ - أ) $C_2H_3O_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$

$$\frac{[OH^-] [HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = K_b \quad (٢٣- أ)$$

وحيث ان $\frac{K_b}{[H_3O^+]} = [OH^-]$ فبالتعويض في المعادلة (٢٣ - أ) ينتج :

$$\frac{K_b}{[H_3O^+] \times [HC_2H_3O_2]} = \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = K_a$$

$$\frac{1}{K_a \cdot HC_2H_3O_2} = \frac{[HC_2H_3O_2]}{[H_3O^+] [C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_b \cdot C_2H_3O_2^-}{K_a} \quad \text{أو}$$

لذلك ، لاى حامض ضعيف وقاعدته القوية :

$$K_a^{HCl} K_b^{OH^-} = K_w$$

(٢٤ - أ)

ويمكن ان يبين ان علاقة مماثلة تنطبق على اية قاعدة وحامض قريبين :

$$K_a^{HClO_4} K_b^{OH^-} = K_w$$

وقبسة هذه العلاقات في أنه يمكن إجراء حسابات لتركيز أيون الهيدرونيوم لمحاليل الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة وأملحها ، وذلك باستخدام قيمة K_a أو K_b . فإذا اختيرت قيمة K_a ، يجب كتابة جميع الاتزان على شكل تأين الحمض أو الحمض القويين إلى القاعدة أو القاعدة القوية على الترتيب . (انظر المهرس ٣ لقيم K_a أو K_b) . ونفهم ميزة هذه العلاقة تماماً ، عند حساب تركيز أيون الهيدرونيوم لمحاليل أملاح الأحماض أو القواعد الضعيفة .

التعويض : pH للمحلول .

إذا اذيب ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية ، مثل $NaC_2H_3O_2$ ، في الماء ، فسيكون المحلول قاعدياً ، بسبب وجود القاعدة المرافقة $C_2H_3O_2^-$. ويعبر التفاعل (٢٢ - ٨) وتعبر ثابت الاتزان (٢٣ - ٨) عن الاتزان الذي غالباً ما يسمى بالتعويض . كذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام K_a بدلاً من صيغة القاعدة القوية .

$$(٢٢ - ٨) \quad \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

المثال (٧ - ٨) .

احسب $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ و pH لمحلول $NaC_2H_3O_2$ تركيزه التحليلي هو ٠.١٠٠ م .

من التفاعل (٢٢ - ٨) ، تتكون كميات متكافئة من OH^- ، $HC_2H_3O_2$ ، وبذلك $[OH^-] = [HC_2H_3O_2]$ ، وكذلك ،

$$[HC_2H_3O_2] + [C_2H_3O_2^-] = C_{\text{acetate}}$$

إذا شارك مقدار بسيط جداً من أيون الأسيتات في التعويض فإن كمية حمض الأسيتيك المتكونة يجب أن تكون قليلة جداً

لذلك ،

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.100 = C_{\text{acetate}}$$

(٢٣ - ٨)

بالتعويض في المعادلة

$$\frac{10^{-14}}{0.100} = \frac{[OH^-]^2}{0.100} = 10^{-14} \times 0.968$$

(٢٢ - ٨)

أو في المعادلة

$$\frac{10^{-14}}{0.100} = \frac{[OH^-]^2}{0.100} = \frac{10^{-14} \times 1.0376}{0.100}$$

$$10^{-14} \times 0.968 = K_a \quad C_2H_3O_2^- \quad , \quad 10^{-14} \times 1.0376 = K_b$$

$$K_2 = 1.0 \times 10^{-11} \text{ . وهذا يعطي}$$

$$1.0 \times 10^{-11} \times 7.53 = [\text{OH}^-]$$

$$1.0 \times 10^{-11} \times 1.33 = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\left(\frac{K_2}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \right)$$

$$\text{pH} = 7.88$$

ويمكن التعبير عن المعادلات (٢٣ - ٨) و (٢٦ - ٨) بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ أفضل من استخدام $[\text{OH}^-]$ ،

$$\text{لان } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ . وبذلك}$$

$$(٢٧ - ٨) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{K_2^2}{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} \cdot K_1 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} = [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \frac{K_2 K_1}{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \end{array} \right.$$

$$\text{حيث } [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] \approx [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$$

يوجد تقريبات كجزء من الحساب في المثال (٧ - ٨) . الاول ، هو الافتراض بأن $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ هو المصدر الوحيد لأيونات OH^- . وهذا معقول ، الا عندما يصل التخفيف الى اذن درجة . والثاني ، الافتراض بأن كمية الأيونات المنحلة الى الشكل غير المتكاثرة مهملة . وهذا ايضا معقول ، ولو أنه يتكون حامض ضعيف ، قليل التكاثرة $(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ، في عملية التميؤ ، لأنه ، في نفس الوقت ، تتكون أيضا قاعدة قوية (OH^-) ، والتعادل (عكس التميؤ) هو التفاعل الأكثر تفضيلا .

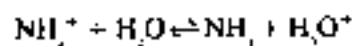
ان التفاعل مع محلول ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي ، يشبه حالة الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية ، فيما عدا ، أن المحلول يجب أن يكون حامضيا ، لأنه يتضمن حامضا قويا . لذلك ، يمكن التعبير عن خطوة التميؤ بدلالة K_2 أو بدلالة K_1 للحامض القوي .

مثال (٨ - ٨) .

احسب pH و $[\text{H}^+]$ لمحلول فيه اتركيز التحليلي لمادة NH_4Cl يساوي 0.100 م .

$$K_1^{\text{NH}_4^+} = 5.6 \times 10^{-10} \text{ ، } K_2^{\text{NH}_4^+} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ ، } K_3^{\text{NH}_4^+} = 1.0 \times 10^{-14}$$

(٢٨ - ٨)



(٢٩ - ٨)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_1^{\text{NH}_4^+} \text{ أو } \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_2}{K_1}$$

ومن المعادلة (٢٨ - أ) يمكن ان نقرر ان :

$$[H_3O^+] = [NH_3]$$

فاذا كان التميز قليلا فان ، $[NH_4^+] \gg [NH_3OH]$ وتكون :

$$[NH_4^+] \approx 0.100 = C_{NH_4^+}$$

وبالتعويض في المعادلة (٢٩ - أ) ينتج :

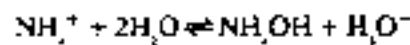
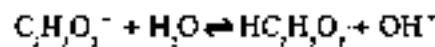
$$C_{NH_4^+} \cdot K_{NH_4^+} = [H_3O^+] \quad \text{او} \quad C_{NH_4^+} \cdot \frac{K_a}{K_b} = [H_3O^+] \quad (٣٠ - أ)$$

$$0.100 \times 10^{-10} \times 0.059 = [H_3O^+] \quad \text{او} \quad (0.100) \cdot \frac{10^{-10} \times 10^{-10}}{10^{-10} \times 1.74} = [H_3O^+]$$

$$0.13 = pH ; 10^{-10} \times 7.48 = [H_3O^+]$$

يتبسط الحساب بسبب تقريبين . فقد افترض ان المصدر الوحيد لأيون H_3O^+ هو خطوة التميز وان كمية NH_4^+ المتحولة إلى NH_3 غير المتفككة كبة مهملة . وتبرير هذين الافتراضين مشابه للتبرير المستعمل في حالة الملح المشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، لذلك لن نكرره .

واخيراً ، محلول ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة ، وهو مشابه لأنظمة التميز التي تمت مناقشتها . فمثلاً ، تكون خطوات التميز لمحلول أسيتات الامونيوم هي :



وتعین قيمة pH للمحلول بأبها اقل تفككا ، الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة . فاذا كان الحامض الضعيف اقل تفككا ، فيكون المحلول قاعدياً ، بينما اذا كانت القاعدة الضعيفة اقل تأيئاً فيكون المحلول حامضياً . لذلك فإن أية عملية حسابية يجب ان نأخذ في الاعتبار كلا خطوتي التميز بدمج الحالتين السابقتين .

في حالة الحامض الضعيف - والقاعدة الضعيفة يمكن أن يبين أن :

$$\frac{K_a \cdot K_b}{K_w} = [H_3O^+] \quad (٣١ - أ)$$

حيث K_a و K_b ثوابت للحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة المشتركين في التميز . وبذلك ، يمكن استنتاج ان pH للمحلول لا تعتمد على التركيز التحليلي للملح المستعمل .

تحدد افتراضات كثيرة استعمال المعادلة (٣١ - أ) . والافتراض الاساسي هو أن تركيزات الكاتيون والأنيون

(أيونات الامونيوم والاسيتات في المثال) يجب أن تكون مساوية تقريبا للتركيز التحليلي للملح . أو بطريقة أخرى ، يجب أن تكون كمية الحامض والقاعدة الضعيفتين غير المتفككتين المتكونين أثناء التميؤ كمية مهملة التركيز .

المحاليل المنظمة **Buffers :**

يحدث في العديد من المحاليل تغير بسيط في pH ، حتى لو أضيف إلى المحلول حامض قوي أو قاعدة قوية . وتقبل هذه الأنواع من المحاليل إلى مقاومة التغيرات في pH ويقال أنها منظمّة .

والمحاليل المنظمّة ذات أهمية كبرى . فمثلا ، تتطلب العديد من الأنظمة الفسيولوجية pH مثبتة حتى تعمل بطريقة صحيحة . وغالبا ما يكون مدى pH المسموح به ضيق جدا ، وللحفاظ على pH هذه فقد تضمنت الطبيعة بحاليل منظمة في النظام الفسيولوجي ، وغالبا ما تكون مكونات هذه المحاليل هي نفسها التي يستعملها الكيمائي في المختبر . وبذلك ، إذا كانت نفس هذه الطرق ستدرس في المختبر ، فإن ظروف المحلول المنظم يجب أن تكون معروفة بوضوح . ويعتبر ضبط pH في الكيمياء التجريبية أساسيا في جميع التطبيقات الكيميائية والآلية . وغالبا ما يتم النجاح في هذه التطبيقات ، بمدى دقة ضبط الـ pH والمحافظة عليها .

ويحضر أكثر المحاليل المنظمّة شيوعا ، بإذابة حامض ضعيف وملح الحامض الضعيف نفسه في الماء ، أو بإذابة قاعدة ضعيفة وملح القاعدة الضعيفة نفسها في الماء . فمثلا ، لننظر إلى أول حالة حيث يحدث التفاعل طبقا للمعادلة :

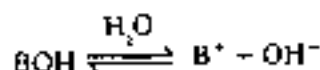


فالذا أضيف ملح الحامض الضعيف NaA ، فإن تركيز H_3O^+ سينقص (وستزداد pH) كما نتوقع من مبدأ لوشاتلييه ، أي أن الاتزان سيختل باتجاه اليسار

وإذا أضيف حامض قوي ، أو أي مصدر آخر من أيون الهيدرونيوم إلى المحلول ، فإنه يتحد مع الأيون A^- (عكس التفاعل A-32) . ولوجود كمية كبيرة من A^- ، يلاحظ تغير بسيط في قيمة pH .

وعند إضافة قاعدة قوية أو أيون هيدروكسيد إلى المحلول ، يحدث تعادل مع أيون الهيدرونيوم في التفاعل (A-32) . وللتعويض عن أيون الهيدرونيوم المستهلك ، تأين كمية أكبر من HA ، ولكن في وجود كمية كبيرة لحامض HA تتغير قيمة pH تغيراً طفيفاً .

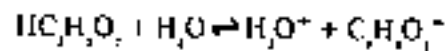
يمكن وصف محلول منظم مكون من قاعدة ضعيفة (BOH) وملحها (BX) بطريقة مماثلة . وفي هذه الحالة يجب أن يؤخذ في الاعتبار تأين القاعدة الضعيفة .



فعند إضافة أيونات هيدرونيوم تتعادل بأيون هيدروكسيد الذي يمكن التعويض عنه بزيادة تأين BOH . وإذا أضيفت أيونات هيدروكسيد تستهلك بالتفاعل مع B^+ لتكون قاعدة ضعيفة غير متفككة .

المثال (٨ - ٩) .

احسب $[H_3O^+]$ و pH لمحلول منظم ، محضر من ٠.١٠٠ مول من $HC_2H_3O_2$ ، و ٠.١٠٠ مول من $NaC_2H_3O_2$ مخففة الى ١ لتر من المحلول .



$$\frac{[C_2H_3O_2^-] [H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 10^{-4.76} \times 1.76 = K_a$$

فإذا فرضنا أن كمية قليلة جدا من $HC_2H_3O_2$ و $C_2H_3O_2^-$ تتأين وتنميا على التوالي وبالإشارة الى تراكيزها التحليلية الاصلية ، يمكن كتابة التعبيرات التالية

$$[HC_2H_3O_2] \approx 0.100 = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.100 = C_{C_2H_3O_2^-}$$

وبالتعويض في تعبيرات الاتزان ينتج :

$$(٨ - ٣٤) \quad \frac{C_{C_2H_3O_2^-} \cdot [H_3O^+]}{C_{HC_2H_3O_2}} = \frac{[0.100] [H_3O^+]}{[0.100]} = 10^{-4.76} \times 1.76$$

$$[H_3O^+] = 10^{-4.76} \times 1.76 , \text{ pH} = ٤.٧٥$$

المثال (٨ - ١٠) .

احسب عدد جرامات $NaC_2H_3O_2$ التي يجب اضافتها الى ١٠٠ مل من محلول ٠.١٠٠ من $HC_2H_3O_2$ لتعطي محلولاً منظماً له $\text{pH} = ٤.٢٠$. افترض ان الحجم يبقى ثابتاً .

$$\text{pH} = ٤.٢٠ = - \log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 6.31 \times 10^{-5} \text{ م}$$

$$\frac{[C_2H_3O_2^-] [H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 10^{-4.76} \times 1.76 = K_a$$

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.100 = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$\frac{C_{C_2H_3O_2^-} \cdot (6.31 \times 10^{-5})}{(0.100)} = 10^{-4.76} \times 1.76$$

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.279 \text{ م.ج} = {}^{\circ}C_2H_3O_2^-$$

عدد جرامات $NaC_2H_3O_2 = 100 \text{ مل} \times \text{ح} NaC_2H_3O_2 \times \text{الوزن الصيغي} NaC_2H_3O_2$

$$= 100 \text{ مل} \times 0.279 \times \frac{\text{مول}}{1000 \text{ مل}} \times 82.03 = \frac{\text{جم}}{\text{مول}} = 22.9 \text{ جم}$$

إن التقريبات المؤدية إلى المعادلة (٨ - ٣٤) معقولة ، شريطة أن لا يكون الخامض قوياً جداً ، وأن تكون التراكيز صغيرة جداً . فإذا كان الخامض قوياً جداً ، يجب أن يحسب (H_3O^+) الناتج من تأين الخامض ، بينما في المحاليل المخففة جداً ، يجب أن نحسب (OH^-) الناتجة من تأين الماء .

ويمكن ترتيب المعادلة (٨ - ٣٤) بالشكل :

$$(٣٥ - ٨) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعاقل}}{\text{الجزء المتعاقل}} K_a = \frac{C_{\text{محملة}}}{C_{\text{عصبية}}} K_a = [H_3O^+]$$

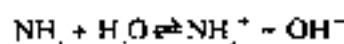
ويضرب المعادلة كلها في (- لو) تصبح :

$$(٣٦ - ٨) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعاقل}}{\text{الجزء المتعاقل}} + pK_a = pH$$

ونستعمل المعادلة (٨ - ٣٦) في العديد من المجالات العلمية بهذا الشكل ، وتعرف بمعادلة هاندرسون - هاسيل باخ Handerson-Hasselbach equation . ويتميز هذه المعادلة بأنها تعطي قيمة pH مباشرة .

المثال (٨ - ١١) .

احسب $[H_3O^+]$ و pH لمحلول منظم محضر من ٠.١٠٠ مول من NH_3 و ٠.١٠٠ مول من NH_4Cl مخففه إلى لتر واحد من المحلول .



$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \times 10^{-5} = K_b$$

نشب المسألة المثال (٨ - ٩) ، لأن القاعدة ليست قوية جداً والتراكيز ليست مخففة ، ويمكن اجراء بعض التقريبات لأن تأين (NH_3) ، وتغير NH_4^+ صغير .

$$[NH_3] \approx 0.100 = C_{NH_3}$$

$$[NH_4^+] \approx 0.100 = C_{NH_4^+}$$

وبالتعويض في تعبير الاتزان ينتج .

$$\frac{[\text{OH}^-] C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{[0.100] [\text{OH}^-]}{[0.100]} = 10^{-10} \times 1.79$$

أو

$$(37-8) \quad \frac{K_b C_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{NH}_3}} = \frac{[0.100] K_b}{[0.100] [\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-10} \times 1.79$$

وبكتابة المعادلة (37-8) بصيغة هاندرسون - هاسيل باخ ينتج :

$$(38-8) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}} + \text{p}K_b \cdot \text{p}K_a = \text{pH}$$

وبدلالة K_a للمحامض المرافقة للقاعدة الضعيفة ، تصبح المعادلة :

$$(39-8) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}} + \text{p}K_{\text{a}}^{\text{NH}_4^+} = \text{pH}$$

المثال (8-12) .

احسب النسبة المولارية $\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+}\right)$

في محلول منظم $\text{pH} = 9.30$. وإذا كان المحلول يحتوي على 10 جم من NH_3 ، وحجمه يساوي 500 مل غاما . احسب عدد جرامات NH_4Cl التي يجب ان توجد .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.30} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.30} \times 50.0 \text{ ج} = 10^{-10} \times 50.0 \text{ ج}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \times 1.79 = K_b$$

$$\frac{[10^{-10} \times 50.0] [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \times 1.79$$

$$1.12 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

وباستعمال صيغة هاندرسون - هاسبل باخ المعادلة (٨ - ٣٨)

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{9.30 - 9.75} = 10^{-0.45}$$

$$0.35 = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$1.12 = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\frac{\text{جم } NH_3}{\text{الوزن الصيفي } NH_3} = C_{NH_3}$$

$$1.17 = \frac{10 \text{ جم} / 500 \text{ مل}}{17.04 \text{ جم} / \text{مول} \times (100 / 1 \text{ مل})} = C_{NH_3}$$

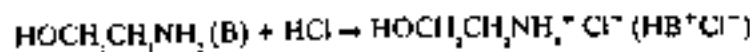
$$1.04 = \frac{1.17}{1.12} = \frac{C_{NH_3}}{1.12} = C_{NH_4Cl}$$

$$\text{جم } NH_4Cl = 500 \text{ مل} \times C_{NH_4Cl} \times \text{الوزن الصيفي } NH_4Cl$$

$$\text{جم } NH_4Cl = 500 \text{ مل} \times \frac{1.04}{100} \times 53.49 \text{ جم} / \text{مول} = 278.8 \text{ جم}$$

المثال (٨ - ١٣) .

احسب pH لمحلول محضر بخلط ١٠٠ مل من محلول ٠.٨٠٠ ص HCl و ٥٠٠ مل محلول ٠.٢٠٠ ص إيثانول أمين (Ethanolamine) $(K_b = 4.0 \times 10^{-3})$ افترض ان التغير في الحجم مهمي .



$$500 \text{ مل} \times 0.200 \text{ ص} = 100 \text{ مل} \text{ مول } B$$

$$\frac{100 \text{ مل}}{150 \text{ مل}} \times 0.800 \text{ ص} = \frac{800 \text{ مل} \text{ مول } HCl}{200 \text{ مل} \text{ مول } B \text{ زائدة}}$$

$$C_B = \frac{200 \text{ مل} \text{ مول}}{150 \text{ مل}} = \frac{1.33 \times 10^{-2} \text{ ص}}{1} = C_B$$

ومن معادلة التفاعل يتضح أن عدد ملي مولات HB^+ المتكونة يساوي تركيز الحامض الضعيف

$$(HB^+) \cong 10^{-7} \times 0.22 = \frac{0.008}{100} = C_{HB^+}$$

فيما سبق أجرى تقريبان . الأول أن تراكيز الأتزان لكل من HB^+ و B تساوي التراكيز المحسوبة من المعادلة الموزونة ، والثاني ، أن قيم هذه التراكيزات لا تتأثر بتأين B

$$\frac{C_B}{C_{HB^+}} + pK_a - pK_b = pH$$

$$9.00 = \frac{10^{-7} \times 0.22}{10^{-7} \times 0.22} + (-7 - 4) - 14 = pH$$

سعة التنظيم .

أن قدرة المحلول المنظم على استهلاك حامض أو قاعدة لا تسمر إلى مالا نهاية . فكل محلول منظم محضر قادر على مقاومة كمية معينة فقط من الحامض المضاف أو القاعدة المضافة . ويشار إلى مقياس هذه الكمية بسعة التنظيم ويمكن أن يعرف بأنه عدد مولات القاعدة القوية أو الحامض القوي اللازمة لتسبب زيادة أو نقص وحدة pH واحدة في لتر من المحلول المنظم .

وتوجد طريقتان تحريشان لتقدير سعة تنظيم عالية والتي غالباً ما يكون مرغوب فيها . الأولى ، بأن تستعمل تراكيز عالية من مكونات المحلول المنظم . أو ، الطريقة الثانية أن يكون تركيز الحامض الضعيف (أو القاعدة) الموجودة مساوياً لتركيز ملحه . وبذلك ، يتم الحصول على أعلى سعة عندما يساوي ثابت التفكك للحامض الضعيف (K_a/K_b) للقاعدة القوية (تركيز أيون الهيدرونيوم المطلوب . وعادة ، تدمج الطريقتان

المثال (٨ - ١٤) .

احسب التغير في pH إذا أضيف $10^{-7} \times 0.00$ مول HCl إلى المحلول المنظم المحضر في المثال (٨ - ٩) . افترض أن الحجم لا يتغير .

نحصل على اجابة تقريبية إذا افترضنا أن HCl يحول $C_2H_3O_2^-$ إلى $HC_2H_3O_2$ بكميات متكافئة . وهذا معقول لأنه بالرغم من أن الحامض قوي فإن كمية الحامض المضافه صغيرة جداً بالمقارنة إلى تركيز مكونات المحلول المنظم . لذلك ،

$$[HC_2H_3O_2] \cong 0.001 + 0.000 = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$[C_2H_3O_2^-] \cong 0.001 - 0.000 = C_{C_2H_3O_2^-}$$

وبالتعويض عن المعادلة (٨ - ٣٥) ينتج :

$$\frac{[H_3O^+][0.0099]}{[0.011]} = 0.01 \times 1.67$$

$$[H_3O^+] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ م } \text{ pH} = 3.74$$

وهكذا ، فإن اضافة الحامض الى المحلول المنظم في المثال (٨ - ٩) تسبب في انخفاض قيمة pH بمقدار ٠.١ وحدة pH . بينما تسبب اضافة نفس الكمية من HCl الى لتر من الماء النقي (دون حدوث تغير في الحجم) انخفاضا في قيمة pH من ٧.٠٠ الى ٣.٠٠ ، اي ٤.٠٠ وحدات pH .

تحضير المحاليل المنظمة .

فد تولى المكتب القومي للمقاييس القيادة في مجال تثبيت محاليل منظمة قياسية . واجدول (٨ - ٤) يبين تراكيز الاملاح اللازمة لتحضير العديد من محاليل pH القياسية . واذا حضرت هذه المحاليل بعناية عند درجة حرارة مضبوطة يمكن ان تعامل لمقاييس أساسية فيما عدا محلولي $Ca(OH)_2$ و $KH_2(C_2O_4)_2$.

ويدون الجدول (٨ - ٤) أيضا صفتين أخريتين أساسيتين لمخاليط pH القياسية ، وهما: التغير في قيمة pH ، والذي يحدث عند تخفيف المحلول بالماء بنسبة ١ : ١ ، ويعبر عنه $(\Delta pH)_{10}$ ، ومعامل درجة احرارة أو التغير في قيمة pH معبر عنه درجة احرارة في منطقة الـ ٢٥° م ، وهو مبدون على شكل (dpH/dt) .

ويمكن الحصول من المكتب القومي للمقاييس على عينات موثقة بشهادات للاملاح اللازمة لتحضير المحاليل المنظمة المذكورة في الجدول (٨ - ٤) . ولا توجد اماليب تجريبية خاصة لازمة لتحضير المحاليل . وعموما ، يورن المنح بعناية ويخفف الى حجم معلوم لمعطي محلولاً منظماً ذا سعة تنظيم عالية بشكل معقول .

ويجب اتخاذ العديد من الاحتياطات عند التعامل مع الاملاح ومعاليلها .

- ١ - يجب ان يمنع شوعن Mold في المحلول المنظم خلال فترة حمضه على الرف . وغالبا ما تضاف بنورة من مادة الثيمول Thymol هذا الغرض .
- ٢ - يمنع امتصاص ثاني اكسيد الكربون من الجو .
- ٣ - يجب ان تحفظ الاملاح وتخزن نيعا لخواص قيمها .
- ٤ - يعتبر ضبط درجة الحرارة ضروريا .

وتعتبر المحاليل الموصوفة في الفقرات السابقة مقاييس أساسية في قياسات pH وتستعمل حيث تتطلب القياسات الأكثر دقة لقيمة pH او حيث يلزم احراء عمليات لتعبير pH . وبذلك ، قد تستعمل كمراجع في تثبيت قيمة pH لمحاليل مختلفة ، او لتقييم اقطاب جديدة حساسة لايون الهيدروجين ، او لتعبير خلايا الجهد الكهربائية . وسيناقش التطبيقان الاخران بالتفصيل في فصول لاحقة . واذا كان المحلول المنظم سيستعمل في أنظمة حبة ، فإنه يجب النظر الى الخواص السامة لمكونات المنظم

الجدول (٨ - ٤) . قيم pH لسلسلة من المقاييس الأساسية ومحاليل منظمه مفيدة اخرى . ١

مقاييس اساسية					
مقاييس ثانوى Ca(OH) ₂ (مشبع عند درجة ٢٥°م)	٠.١ ص Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	٠.٢٥ ص KH ₂ PO ₄ ٠.٢٥ ص Na ₂ HPO ₄	٠.٠٥ ص KH ₂ C ₂ O ₄	٠.٠٥ ص KH ₂ C ₂ O ₄ (مشبع عند درجة ٢٥°م)	٠.٠٥ ص KH ₂ (C ₂ O ₄)·2H ₂ O
١٢.٦٣	٩.٢٢	٦.٨٨	٤.٠٠		١.٦٨
١٢.٤٥	٩.١٨	٦.٨٦	٤.٠١	٣.٥٦	١.٦٨
١٢.٣٠	٩.١٤	٦.٨٥	٤.٠١	٣.٥٥	١.٦٩
$\Delta pH/2$ وحدات pH لتخفيف ١ : ١ pH/Δ عدد ٢٥°م وحدات pH					
- ٠.٢٨ تقريباً	- ٠.٠١	+ ٠.٨٠	+ ٠.٥٢	- ٠.٤٩	+ ٠.١٨٦
- ٠.٢٣	- ٠.٠٨	+ ٠.٠٣	+ ٠.٠٦	+ ٠.٠٦	+ ٠.٠٦
محاليل منظمه مفيدة					
تركيب / ١٠٠ مل ٢					pH
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦٧.٠ مل من محلول HCl ٠.٢ ص .					١.٠
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦.٥ مل من محلول HCl ٠.٢ ص .					٢.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٢٤.٣ مل من محلول HCl ٠.١ ص .					٣.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٠.١ مل من محلول HCl ٠.١ ص .					٤.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٢٢.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					٥.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص - ٥.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					٦.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص + ٢٩.١ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					٧.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص - ٤.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					٨.٠
٥٠ مل من محلول H ₃ BO ₃ ٠.١ ص و ٠.١ ص KCl + ٢٠.٨ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					٩.٠
٥٠ مل من محلول H ₃ BO ₃ ٠.١ ص و ٠.١ ص KCl + ٤٣.٧ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					١٠.٠
٥٠ مل من محلول NaHCO ₃ ٠.١ ص + ٢٤.٧ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					١١.٠
٥٠ مل من محلول Na ₂ HPO ₄ ٠.١ ص + ٢٦.٩ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .					١٢.٠
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦٦.٠ مل من محلول NaOH ٠.٢ ص .					١٣.٠

R G Bates. "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Volume I, Wiley-Interscience, New York, 1959, p. = ١
375.

انظر الاصل من أجل المراجع المنشورة .

٢ - يمكن تحضير محاليل منظمه ذات قيم pH تقع بين القيم المذكورة باستخدام حجوم مختلفة من محلول HCl او محلول NaOH . كما بدون في قواميس الكيمياء Chemistry handbooks تركيب محاليل منظمه اخرى عند قوة ايونية مثبتة وايضا المحاليل المفيدة كمحاليل منظمه فسيولوجية .

والمركب الذي يعطي ظروف منظمة قريبة من pH الفسيولوجية هو ثلاثي (هيدروكسيد ميثيل) امينوميثان Tris (hydroxymethyl) aminomethane (HOCH₂)₃CNH₂ ويشار إليه عادة باسم THAM أو Tris . وهذا المركب مقياس اساسي وله $K_a = 1.3 \times 10^{-6}$ ، يستعمل بشكل روتيني لتحضير محاليل منظمة فسيولوجية .

ليس من الضروري دائما استعمال مقياس pH المسماة بواسطة المكتب القومي للمقاييس . ففي الواقع ، وفي معظم التطبيقات ، تحضر المحاليل المنظمة مما هو متوفر من أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة وأملاحها . وإذا كان التطبيق لتعبير pH فإنه يجب أن يؤخذ في الاعتبار بعض العوامل ، مثل ثبات وتوافر المواد المتفاعلة ، ومدى قابلية أملاح المنظم على التفاعل في المحلول مع مكونات خلية الجهد الكهربائي ، والاتقان المطلوب للتعبير . أما إذا كان استعمال المنظومات ذات طبيعة كيميائية ، فإن العوامل المهمة التي يجب اعتبارها ، هي : مدى نشاط مكونات المحلول المنظم تجاه التفاعل الكيميائي ، والاتقان المطلوب ، وتوافر المواد المتفاعلة ، وسعة التنظيم والتركيز ، وعمر المحلول المنظم على الرف .

Neutralization As A Volumetric Method

التعادل كطريقة حجمية

حيث أن تفاعل التعادل المتكافئ ، يتضمن التحول من محلول حامضي إلى قاعدي ، على فرض أن الحامض يعاير بواسطة قاعدة ، فإنه يمكن تتبع سير التفاعل بتعيين pH للمحلول بدلالة المادة المعايرة المضافة . وفي العادة ، ولأسباب سيرد ذكرها ، يضاف حامض قوي أو قاعدة قوية كمادة معايرة .

وتسمى العلاقة البيانية بين pH وعدد مليترات المادة المعايرة ، بمنحنى المعايرة . ومن المنحني ، يمكن اختيار حجم المعاير ، اللازم لتعادل العينة . وحيث أن تركيز المعاير معروف ، فإنه يمكن حساب كمية العينة الحامضية (أو القاعدية) . ولذلك ، ولكي نفهم وتسنعمل معايرات التعادل لتحاليل ، فإنه من الضروري أن نفهم كيف تتغير pH للمحلول كميما مع المعاير المضاف ، وكيف نتعرف على نقطة التكافؤ لتفاعل التعادل .

تختلف منحنيات المعايرة شكلا ، وتتأثر بقوة الأحماض والقواعد المشتركة وتركيزها ، وظروف التنظيم ، ونمؤ الأملاح المتكونة (قوة الأحماض والقواعد القريبة المتكونة) . وقد أجريت حسابات لتأثيرات كل من هذه الأنواع في الأمثلة (٨ - ١) إلى (٨ - ١٤) . لذلك ، فإن منحنى المعايرة هو عبارة عن مجموعة من هذه الحسابات بدلالة تغييرات التركيز .

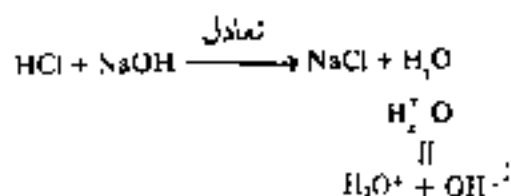
إذا استعمل دليل لون لتحديد نقطة نهاية التفاعل يجب أن يكون المعاير محلولاً قياسياً لحامض قوي أو قاعدة . (يستعمل حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة للتعرف على نقطة التكافؤ لبعض الطرق الآلية لأن ذلك يعطي دقة

أفضل) . ولما كان الحال كذلك ، فإن تفاعلات التعادل يمكن أن تُقسم إلى معايرة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية ، وقاعدة قوية أو قاعدة ضعيفة بحامض قوي . وتستخدم نفس الطريقة التجريبية لجميع المعايرات مع احتياط هام ، وهو منع العينة أو المادة المعايرة من التفاعل مع CO_2 الجوي . لهذا السبب يُغلى الماء غاليا قبل استعماله كمذيب ، وأحيانا تجري المعايرة في جو من النيتروجين N_2 .

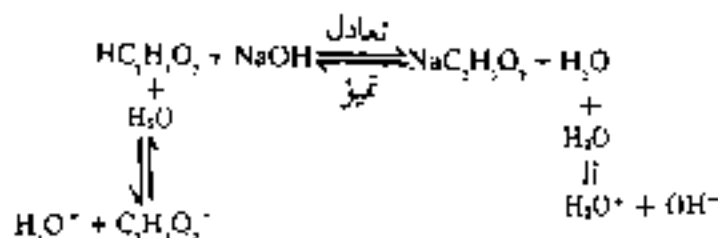
معايرة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .

دعنا نفترض لأغراض التوضيح ان الحامض القوي هو HCl ، والحامض الضعيف هو $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، وأن كلا منهما يعاير على افتراض بقاعدة قوية NaOH . ويمكن تلخيص التفاعلين فيما يلي :

حامض قوي - قاعدة قوية



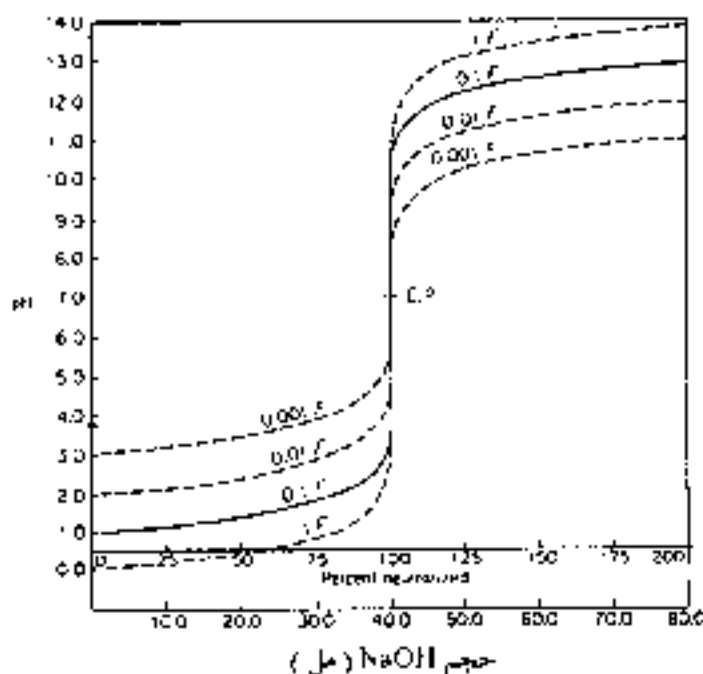
حامض ضعيف - قاعدة قوية



ويعتبر الفارق الاساسي بين المعايرتين انه خلال معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية يسبب تأثير الثاين بطريقة ما تغيرا في قيمة pH ، لأن ناتج التفاعل قاعدة فريضة ذات قوة متوسطة .

وفي حالة تفاعلات حامض قوي مع قاعدة قوية ، يتحدد منحني المعايرة الكلي بحساب كمية الحامض الموجود عند اية نقطة قبل نقطة التكافؤ ، وكمية القاعدة الموجودة عند أية نقطة بعد نقطة التكافؤ وحيث أن كليهما الكتروليتات قوية ، فهما متأينان تأينا كاملا . وعلى العكس تتميز معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية ، بثلاثة تأثيرات تأين مختلفة . فالقيمة الابتدائية للرقم الهيدروجيني pH لمحلول الحامض الضعيف ، تعطى بواسطة تعبير K_a (المثال ٨ - ١) . ومن اللحظة التي تضاف فيها قاعدة ، وحتى الوصول الى نقطة التكافؤ ، يكون المحلول عبارة عن محلول منظم (المثال ٨ - ٩) . وعند نقطة التكافؤ يتكون ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، ولذلك ، نتحدد قيمة pH للمحلول بوجود قاعدة فريضة تتعرض للتسمؤ (المثال ٨ - ٧) . وبعد التكافؤ ، تكون القاعدة القوية موجودة بكمية زائدة وتحدد هذه الزيادة قيمة pH للمحلول . وتعطى صفحة تسلسل العمليات في صفحة ١٧٩ و صفحة ١٨٠ المعادلات للحساب الكامل للتوعين من منحنيات المعايرة .

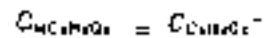
ويبين الشكل (٨ - ١) منحنى معايرة محسوب لمعايرة $\text{HCl} - \text{NaOH}$ مرسوماً بمليثترات NaOH وبالنسبة المئوية المتعادلة . ويلاحظ ان الانكسار منحنى المعايرة حاد جداً . وأنه عند نقطة التكافؤ تتغير pH تقريبا بمقدار ٨ وحدات pH بإضافة جزء صغير من المادة المعايرة . وهذا هو التغير الحاد الذي يُكتشف عند نقطة تكافؤ .



الشكل ٨-١ : منحنى معايرة محسوب لمعايرة ١٠.٠ مل من ٠.١٠٠ م HCl بواسطة ٠.١٠٠ م NaOH . يبين تأثير التخفيف على المعاير والعينة من الخطوط المتقطعة .

ويؤثر تركيز الحامض القوي والفاعل القوي على شكل منحنى المعايرة . ويوضح الشكل (٨ - ٢) هذا التأثير للتركيز . فكلما نقص تركيز النظام يقل التغير في قيمة الانكسار في pH (تكون النقطة التي تتفاعل عندها كميات متكافئة دائماً عند $\text{pH} = ٧$) . وبذلك ، تكون القدرة على اختيار نقطة نهاية التفاعل قد أضعفت ، فإذا كانت المعايرة تجري للتحليل تكون حدود التركيز الدنيا عند حوالي ٠.١٠٠ م ، خصوصاً إذا كانت المعايرة لحامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة .

عند نقطة منتصف التفاعل في معايرة $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ يتم تعادل نصف الحمض ، لذلك



وهذه تؤدي إلى العلاقة :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

$$pH = pK_a$$

9

وهذا مفيد جداً ، لأنه يعطي طريقة متوسطة الدقة لتعيين ثابت تأين حامض ضعيف بقياس pH عند نقطة منتصف التفاعل للمعايرة . وكلما نقصت قوة الحامض او ازدادت عن قيمة $K_a = 10^{-6}$ تبعث طريقة تعيين K_a بهذه الطريقة بشكل واضح عن الدقة . الا انه يمكن كتابة تعبير اكثر دقة ، للحصول على K_a حتى للاحماض الاقوى او الاضعف .

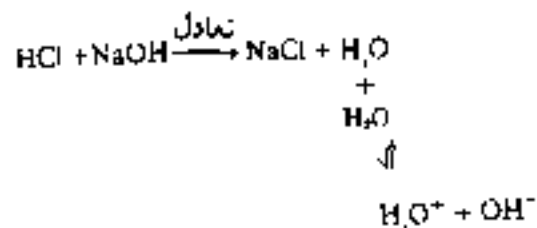
معايرة قاعدة قوبة أو قاعدة ضعيفة بحاضن قوي .

معادلة قاعدة قوية او قاعدة صعبة بحامض قوي شبيهة بمعادلة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .
والاختلافات الرئيسية هي في انعكاس اتجاه تغير قيم pH ، وأن سلوك القاعدة الضعيفة يتأثر بنقص التأين الكامل .

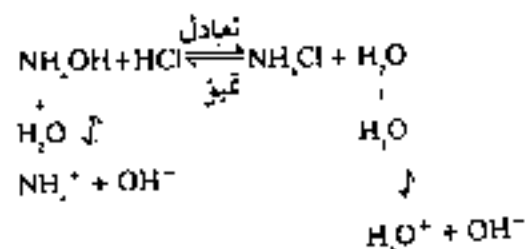
فإذا كان الهدف الرئيسي هو التحليل ، فإن حدود التعيين الدقيقة للاحمض الضعيفة هي أن تكون $K_1 = 10^{-8}$ ، ومستوى التركيز 10^{-3} م . وأسباب هذه التحديدات ، هي أساساً نفسها المقدمة في الفصل الخاص بمعادلات حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .

ويتلخص النقصان المنفردان الحادثان في المعابر فيما يلي :

فَاعِلُهُ قُوَّةٌ مَعَ حَامِضٍ قَوِيٍّ



قاعدة ضعيفة مع حامض قوي



وتحسب معايرة قاعدة قوية بحامض قوي ، شعير ما اذا كان الحامض أو القاعدة موجودة بكمية زائدة ، وعند أي مستوى توكيز . وعند نقطة التكافؤ ، يكون المحلول متعادلاً . لذلك ، فإن $\text{pH} = \text{pK}_a$.

وفي معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار تأثير الثاين . لذلك ، نحطى قيمة pH الابتدائية بتعبير الثاين لتقاعدة الضعيفة ، وفي أثناء المعايرة ، يوجد محلول منظم ، أما عند نقطة التكافؤ ، فيكون المحلول حامضياً ، بسبب وجود ناتج التبادل ، الذي هو عبارة عن حامض ثاين ، متوسط القوة (غيمو) ، وبعد نقطة التكافؤ ، تضاف كمية زائدة من الحامض القوي . ويُعطى كشف العمليات المتتابعة على صفحات - و - المعادلات اللازمة لحساب الوعين من محتويات المعايرة .

لتسلسل العمليات لحساب محتويات المعايرة لحامض قوي أو حامض ضعيف يقاولة قوية

الغرض منه في كل معايرة ، عوبر ٤٠٠ مل من ١٠٠ ص HCl ، HCl ، $NaOH$ ص ١٠٠ بواسطة ١٠٠ ص $NaOH$ (1.76×10^{-10})		
V_{NaOH} (مل)	معايرة HCl	معايرة $NaOH$
صفر مل	$HCl = C_{HCl} \times V_{HCl} = 1.0 \times 10^{-10}$ ص $pH = -\log [H_3O^+] = 1.0$ $pH = 1.0$	$K_a = [H_3O^+] = C_{HCl}$ $pH = -\log [H_3O^+] = 1.0$ $pH = 1.0$
أي حجم عد أو قبل	من مولات الحامض الأصلي .	الحسب مل مولات الحامض المتبقي كما في حالة الحامض القوي . ولأن
حجم نقطة التكافؤ . ونعتبر	٤٠٠ مل $\times 1.0 \times 10^{-10}$ ص = ٤٠٠ مل مول مل مولات القاعدة المضافة . ١٠٠ مل $\times 1.0 \times 10^{-10}$ ص = ١٠٠ مل مول	المحلول يحتوي على حامض ضعيف وملحه ، فهو محلول منظم . لذلك ،
إضافة ١٠٠ مل (٢٥) متعادل (كمال	كمية الحامض المتبقية في ٥٠٠ مل ٣٠٠ مل من مول	$[H_3O^+] = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl}}{C_{HCl} \times V_{HCl} + C_{NaOH} \times V_{NaOH}}$ $pH = 1.0$
	مل مولات الحامض الحجم المتبقي - مل	$pH = 1.0$ $pH = 1.0$
	$[H_3O^+] = \frac{3.0 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-10}} = 0.6$ $pH = 1.22$	$pH = 1.0$ $pH = 1.0$
٤٠٠ مل (نقطة التكافؤ)	حيث أنه لا يوجد حامض ولا قاعدة $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ $pH = 7.0$	$pH = 1.0$ $pH = 1.0$

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لحمض قوي او حامض ضعيف بقاعدة قوية (تكمله)

معايرة NH_3	معايرة NaOH	HCl (مل)
يوجد مزيج مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، ونحسب قيمة $[\text{OH}^-]$ من تأثير التميؤ . $([\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}}) \left(\frac{C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-} K_w}{K_a} \right)^{1/2} = [\text{OH}^-]$ و $([\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-}}}) \left(C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-} K_a C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-} \right)^{1/2} = [\text{OH}^-]$ (انظر المثال ٨ - ٧ لمناقشة الضربات) $C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-} = 0.08 \text{ مول} \times 100 \text{ مل} = 8 \text{ ممول}$ (يجب ان يحسب التخفيف) $C_{\text{CH}_3\text{O}_2^-} = 0.08 \text{ ممول}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 10^{-4} \times 10^{-10} \times 1.77 \times 10^{-2}}{10^{-14} \times 10^{-4} \times 10^{-10} \times 1.77 \times 10^{-2}}} = 1.77 \times 10^{-10} \text{ ممول}$ $\text{pH} = 9.74 = -\log [1.77 \times 10^{-10} \times 1.77 \times 10^{-2}]$ أضيفت زيادة من القاعدة ، لذلك ، ولأى حجم بعد نقطة التكافؤ ، تتحدد قيمة pH بالزيادة المضافة من القاعدة . عدد مل مولات القاعدة المضافة . $0.08 \text{ ممول} \times 100 \text{ مل} = 8 \text{ ممول}$ عدد مل مولات الحامض الأصلية : $0.08 \text{ ممول} \times 100 \text{ مل} = 8 \text{ ممول}$ الزيادة من القاعدة من : 0.08 ممول $[\text{OH}^-] = 0.08 \text{ ممول} - 8 \text{ ممول} = 0.08 \text{ ممول}$ $\text{pH} = 12.9 = -\log [0.08 \times 10^{-14}]$ في حالة معايرة حامض ضعيف يكون التميؤ نتيجة وجود الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية مهملاً		0.08 مل (بعد نقطة التكافؤ)

عند نقطة منتصف التفاعل (أو ٥٠٪ تعادل) لمعايرة حامض ضعيف ، تكون التراكيز في هذا الجزء المنظم هي :

$$C_{\text{conjugate}} = C_{\text{NH}_4^+}$$

لذلك ،

$$pOH = pK_b [OH^-] = K_b$$

أو

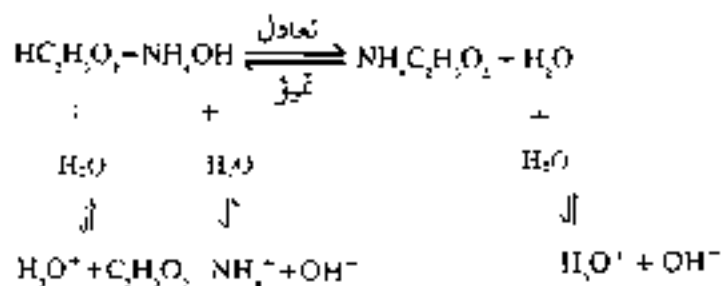
$$pK_b - pK_a = pH + \frac{K_b}{[H_3O^+]} = K_b$$

وبذلك ، يمكن تعيين pK_b ، بنسبة شبه كمي معقول ، بفحص منحنى المعايرة . وتكون حدود صحة القياس ، لتعيين pK_b بهذه الطريقة ، مشابهة لنظام الحامض الضعيف .

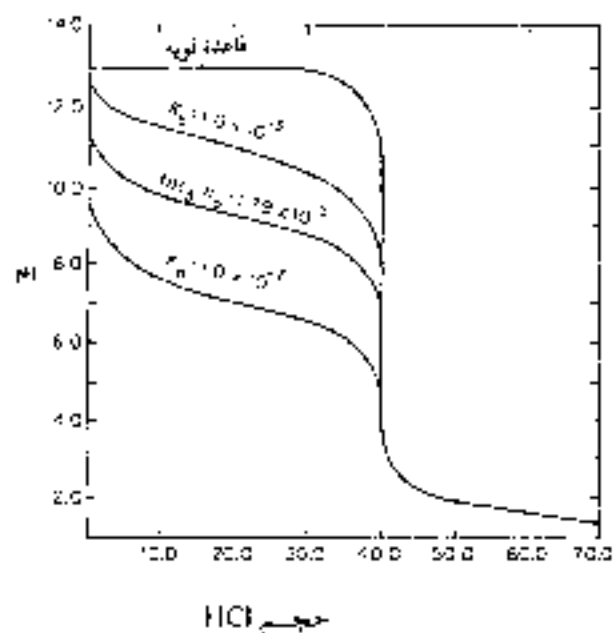
بصور الشكل (٣ - ٨) منحنيات المعايرة المحسوبة لمعايرة قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة كما يصور تأثير K_b . ويجب ملاحظة أن الاستنتاجات المتعلقة بهذه الانظمة (قاعدة قوية بحامض قوي وقاعدة ضعيفة بحامض قوي) مماثلة لمعايرات الأحماض بقواعد قوية . والفروقات الأساسية هي في اتجاه تغير pH .

معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة .

لا تؤدي معايرة قاعدة ضعيفة بحامض ضعيف ، أو العكس ، إلى منحنى معايرة مفيد ، من وجهة نظر التحليل . وبالطبع ، لا زال تفاعل الحامض مع القاعدة يحدث ، لكن التغير في قيمة pH ، أثناء المعايرة ، يتأثر بقوة بالتعويض والتأين . ويمكن تلخيص خطوات الاتزان المختلفة ، كما يلي :



يمكن وصف شكل منحنى معايرة $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ مع NH_4OH ، بصورة كمية باعتبار النقاط فقط عند صفر و ٥٠ و ١٠٠ و ١٥٠ و ٢٠٠٪ تعادل .



الشكل ٣-٨ : منحنيات معايرة تصور تأثير K_b ، (محسوبة من معايرة ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص/قاعدة ضعيفة بواسطة ٠.١٠٠ ص/ HCl) .

ونكون pH للمحلول صفراً/ تعادل هي نفسها pH لمحلول حامض ضعيف . فإذا كان الحامض المستخدم هو ٠.١٠٠ ص/ $HCl, H_2O, pH = ٢.٨٨$. وعند ٥٠٪ تعادلاً باستعمال ٠.١٠٠ ص/ NH_4 كمعاير :

$$٧.٥ = pK_b = pH$$

وفي الواقع ستكون pH أعلى من هذه القيمة بقليل ، لأن المحلول يحتوي على حامض ضعيف ، وملح مشتق من حامض ضعيف ، وقاعدة ضعيفة ، وهذا يتعرض للتميو . إلا أن الحسابات نفترض أن التميؤ مهملاً .

تحت pH للمحلول ٠.١٠٠٪ متعادل من المعادلة (٣١ - ٨) .

$$١٠^{-٩} \times ٩.٩٢ = \frac{١٠^{-١٠} \times ١.٧٦ \times ١٠^{-١٠}}{١٠^{-١٠} \times ١.٧٩} \sqrt{\quad} = [H_3O^+]$$

$$٧.١ = pH$$

ويكون المحلول بعد نقطة التكافؤ ، عبارة عن محلول منظمٌ مُكوّن من NH_4OH و $NH_4C_2H_3O_2$. فإذا تجاهلنا التخفيف ، فإنه يمكن حساب قيمة pH تقريبية عند ٥٠٪ تعادل وذلك بالتعويض في تعبير K_b للمنظم (انظر المثال (٨ - ١١) حيث :

$$\frac{2}{1} \cong \frac{[\text{NH}_3^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \cong \frac{C_{\text{NH}_3^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

وبذلك :

$$8.95 = \text{pH} : 10^{-10} \times 8.95 = 10^{-11}$$

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لقاعدة قوية او قاعدة ضعيفة بمعايير حامض قوي

افترض انه في كل معايرة عويز ٤٠٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص/ص NaOH
($K_b = 1.79 \times 10^{-9}$) بمحلول ٠.١٠٠ ص/ص HCl.

معايرة NH ₃	معايرة NaOH	HCl (مل)
$\frac{C_{\text{NH}_3^-} \cdot K_b}{K_w} \sqrt{\quad} = [\text{OH}^-]$ او $\frac{K_b^2}{C_{\text{NH}_3^-} \cdot K_b} \sqrt{\quad} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\sqrt{\frac{2(1.4 \times 10^{-10} \times 1.00)}{0.100 \times 10^{-9} \times 1.79}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $3.64 \times 10^{-5} = 10^{-\text{pH}} \times 7.48 \times 10^{-10} : \text{pH} = 4.13$ (أنظر المثال (٨ - ٦) لمناقشة التقريبات)	$C_{\text{NH}_3^-} = C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NaOH}} = 0.100 \text{ ص}$ $-\text{pOH} - \text{لو} (\text{OH})$ $-\text{pOH} - \text{لو} 1.0 \times 10^{-10}$ $-\text{pOH} = 1.00 : \text{pH} = 13.00$	صفر مل
بحسب عدد ملي مولات القاعدة المتبقية كما في حالة القاعدة القوية ولأن المحلول يحتوي عل قاعدة ضعيفة وملحها فهو محلول منظم ، لذلك : $\frac{C_{\text{NH}_3^-} \cdot K_b}{C_{\text{NH}_3^-} + K_b} = \frac{C_{\text{NH}_3} \cdot K_b}{C_{\text{NH}_3^-}} = [\text{OH}^-] \text{ او } [\text{H}_3\text{O}^+]$ و $\text{pH} = \text{pK}_{\text{NH}_3^-} + \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}}$ $\text{pH} = \text{pK}_a - \text{pK}_b + \text{لو} \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}}$	عدد ملي مولات القاعدة الابتدائية : $0.100 \text{ ص} \times 400 \text{ مل} = 40 \text{ ملي مول}$ عدد ملي مولات الحامض المضاف $0.100 \text{ ص} \times 100 \text{ مل} = 10 \text{ ملي مول}$ كمية الحامض المتبقية في : ٥٠ مل = ٣٠ ملي مول $[\text{OH}^-] = \text{ملي مولات الحامض}$ الحجم الكلي ، مل	الى حجم قبل او بعد الحجم اللازم لنقطة التكافؤ : مثلاً ١٠٠ مل (٢٥) تعادل)

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لقاعدة قوية او قاعدة ضعيفة بمعابر حامضي قوي (تكمله)

معايرة NaOH	معايرة HCl	NaOH (مل)
(انظر المثال (٨ - ١١) لمناقشة التقريبات) $C_{NaOH} = \frac{١٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٢٠٠ \text{ ص}$ $C_{HCl} = \frac{٣٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٦٠٠ \text{ ص}$ $[H_3O^{+}] = \frac{٠.٠٢٠٠ \times ١٠^{-١٤} - ١٠ \times ١٠.٠٠}{٠.٠٦٠٠ \times ١٠^{-١٤} - ١٠ \times ١٠.٧٩} = [H_3O^{+}]$ $[H_3O^{+}] = ١٠.٨٦ \times ١٠^{-١٤} \text{ ج} ; pH = ٩.٧٣$ عند نقطة التكافؤ يتكون حامض مشتق من قاعدة أقوى وحامض ضعيف . لذلك ، تُعطي H_3O^{+} من تأثير التميؤ : $[H_3O^{+}] = \frac{C_{NH_4^{+}} \cdot K_w}{K_a} = \frac{٠.٠٦٠٠ \times ١٠^{-١٤}}{١٠^{-١٤} \times ١٠.٧٩} = [H_3O^{+}]$ (انظر المثال (٨ - ٨) لمناقشة التقريبات) $C_{NaOH} = \frac{٤٠ \text{ مل} \times ٠.٠١٠٠ \text{ ص}}{٨٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٥٠٠ \text{ ص}$ $[H_3O^{+}] = \frac{٠.٠٥٠٠ \times ١٠^{-١٤} - ١٠ \times ١٠.٧٩}{٠.٠٥٠٠ \times ١٠^{-١٤} - ١٠ \times ١٠.٧٩} = [H_3O^{+}]$ $[H_3O^{+}] = ٥.٢٩ \times ١٠^{-١٤} \text{ ج} ; pH = ٥.٢٨$	$[H_3O^{+}] = \frac{٣٠ \times ٠.٠٦٠٠}{٥٠٠} = ٠.٠٣٦$ $pOH = ١.٢٢ ; pH = ١٢.٧٨$ حيث انه لا يوجد حامض ولا قاعدة : $[H_3O^{+}] = \frac{١٠ \times ١٠^{-١٤} \times ١٠.٠٠}{١٠^{-١٤} \times ١٠.٧٩} = [H_3O^{+}]$ $pH = ٧.٠٠$	٤٠ مل (نقطة التكافؤ)
(اصبحت زيادة من الحامض . لذلك فعند أي حجم بعد نقطة التكافؤ ، لتحديد قيمة pH بزيادة الحامض عدد مولات الحامض المضافة : $٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٠١٠٠ \text{ ص} = ٥٠٠ \text{ مل مول}$ عدد مولات القاعدة الابتدائية : $٤٠ \text{ مل} \times ٠.٠١٠٠ \text{ ص} = ٤٠٠ \text{ مل مول}$ الزيادة من الحامض في : $\frac{٥٠٠ \text{ مل} - ٤٠٠ \text{ مل}}{٩٠٠ \text{ مل}} = \frac{١٠٠ \text{ مل}}{٩٠٠ \text{ مل}}$ $C_{H_3O^{+}} = \frac{١٠٠ \text{ مل مول} \times ١٠^{-١٤}}{٩٠٠ \text{ مل}} = ١.١١ \times ١٠^{-١٤} \text{ ج}$ $pH = ١.٩٦$ في حالة معايرة قاعدة ضعيفة يكون تميؤ الملح المشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي مهملاً .		٥٠٠ مل (نقطة التكافؤ)

وعند ٢٠٠٪ تعادل تكون النسبة :

$$\frac{1}{1} \approx \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \approx \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

وتكون :

$$9.25 = \text{pH} ; 10^{-9.25} \times 1.79 = [\text{OH}^-] = K_b$$

والافتراض الموجود في هذا الحساب هو أن تميز أيون الأمونيا لا يسهم في قيمة pH . إلا أن ذلك ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار ، عند إجراء حسابات دقيقة .

وقد بين الشكل (٨ - ٢) علاقة خطية بين قيم pH ، التقريبية والنسبة المئوية للتعددل . ومنه يتضح أن الانكسار في محلي pH ، عند نقطة التكافؤ ، ليس محدد المعالم . لذلك ، يصعب تحديد نقطة تكافؤ دقيقة بالطرق العادية (طرق قياس الجهد الكهربائي واستعمال الأدلة) . وفي الواقع ، تحدد نقاط نهاية التفاعل ، لمعايير حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة ، بسهولة وبدقة ، بواسطة قياس التغير في التوصيل ، والتغير الحراري ، والتغير في امتصاص الطاقة الاشعاعية . كذلك . باختيار مذيب مناسب غير الماء ، يمكن تتبع العديد من معايرت حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة ، بقياس الجهد الكهربائي أو الأدلة . وبالتالي ، فانه من الممكن استعمال معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة للتحليل .

Polyfunctional Acids And Bases

الاحماض والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية

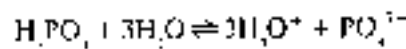
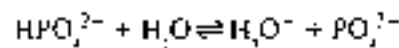
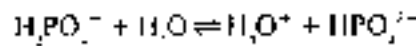
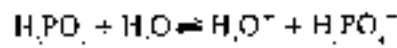
يستطيع العديد من الاحماض والقواعد اعطاء اكثر من ايون هيدروجينيوم او ايون هيدروكسيد لكل جزيء ، وتسمى بالاحماض متعددة البروتونات Polyprotic acids ، والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية Polyfunctional bases . وتشكل ازالة كل بروتون او ايون هيدروكسيد اذا كانت الأدلة حامضاً ضعيفاً او قاعدة ، على التوالي ، خطوة اتزان مستقلة لها ثابت اتزان خاص بها . وبالتالي ، فإن أية عملية حسابية تتعامل مع هذه الأنواع من النظم يجب ان تشمل اعتبار كل خطوات التأين . ويتحدد ما اذا كانت التقريبات ممكنة ، من قيمة كل ثابت تأين ، وانفرد بين ثوابت التأين في خطوات التأين ، وانقرض من اجراء الحساب . وعموماً ، يمكن الحصول على اجابات معقولة غالباً اذا اعتبرت الانظمة متعددة البروتونات كسلسلة من خطوات منفصلة . وبذلك ، يُفحص كل نظام ويُعرّف خطوة الاتزان الرئيسية وتستعمل للحساب . وكلما اقتربت قيم ثوابت اتزان الخطوات من بعضها البعض يصبح الخطأ في الحساب اكبر . كذلك ، يجب الاذراك بأن الاجابات ليست دقيقة ، وأنه يمكن تقدير درجة الخطأ بادخال الاحماض التقريبية ، في معادلات نصف ، بدقة اكثر ، نظام الاتزان متعدد الخطوات .*

* J.N. Butler, "Ionic Equilibrium A Mathematical Approach", Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 1961.

A.J. Bard, "Chemical Equilibrium," Harper & Row, New York, 1966.

H. Freiser and Q. Fernando, "Ionic Equilibrium Analytical Chemistry", Wiley, New York, 1963.

يعتبر حامض H_3PO_4 نموذجاً للحامض الضعيف ، ونقتل خطوات التأين وتوابنه بالمعادلات :



$$10^{-1.0} \times 10^{-2.5} = \frac{[H_2PO_4^-] [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = K_1$$

$$10^{-6.9} \times 10^{-2.5} = \frac{[HPO_4^{2-}] [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = K_2$$

$$10^{-12.0} \times 10^{-2.5} = \frac{[PO_4^{3-}] [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3$$

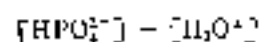
$$\frac{[H_3O^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_1 K_2 K_3 = K$$

فإذا اختلفت قيم K_1 او قيم K_2 بما لا يقل عن معامل مضاده 10^{-3} ، ولم تكن اقل من 10^{-6} الى 10^{-9} ، يجب توقع حدوث انكسار في منحنى pH لكل خطوة ايزان . وبذلك تبسط جزئياً الحسابات لهذا النظام ، لانه ممكن معاملته كخليط من ثلاثة أحماض ضعيفة ، مع كون الأخير ضعيفاً جداً بمعياره . كما يجب ملاحظة أنه عند تعادل H_3PO_4 ينتج ثلاثة قواعد عرنية ، على خطوات ، بترتيب قوة القاعدة هي $PO_4^{3-} < HPO_4^{2-} < H_2PO_4^-$ ويكون الشكلان المحتويان على بروتينين أمفوتيريين ، وتؤثر هذه الخاصية على pH لحاليل املاحها .

وقبل ان نسير في حسابات منحنى المعايرة ، لنناقش حساب pH لحاليل املاح حامض متعدد البروتونات .

المثال (٨ - ١٥) .

احسب pH لحلول ١٠٠ ص. من NaH_2PO_4 . يجب اعتبار خطوتي الايزان الاولى والثانية فقط ، لان التأين الثالث الى PO_4^{3-} مهمل . من خطوة التأين الثابة :



الآن بعض H_2O^- يتحد مع $H_2PO_4^-$ لتكوين H_3PO_4 ، لذلك ، تكون المعادلة الصحيحة هي :

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] + [H_3PO_4]$$

وبالتعويض بقيم K_{a1} و K_{a2} وإعادة الترتيب ينتج .

$$\frac{[H_2PO_4^-] K_{a1}}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + \frac{[H_2PO_4^-] [H_3O^+]}{K_{a2}}$$

$$\frac{[H_2PO_4^-] K_{a1} K_{a2}}{[H_2PO_4^-] + K_{a2}} = [H_3O^+]$$

إذا كان $[H_2PO_4^-]$ كبيراً بالمقارنة بقيمة K_{a2} ، تنسب المعادلة إلى :

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_2PO_4^-]} \quad (A-10)$$

لذلك لا تعتمد pH لحلول NaH_2PO_4 على التركيز شريطة تحقق الشرط السابق و :

$$[H_3O^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-7} \times 6.3 \times 10^{-8}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ م } \quad \text{ج : } \text{pH} = 4.67$$

* نحسب مسائل الاتزان المعقدة أحياناً ، وخصوصاً إذا كان المطلوب إجراء حسابات دقيقة ، وذلك من خلال معادلات توازن الكتلة mass balances وتوازن الشحنة Charge balances وشرط البروتون إذا كان الاتزان يشمل نظام حامض - قاعدة . فتوازن الكتلة هي علاقة رياضية بقرار أن ذرة ما أو مجموعة من الذرات تبقى ثابتة خلال التفاعلات الكيميائية . أما توازن الشحنة فهي علاقة تعادل كهربائي ويتم الحصول عليها بعدد شحنات الموجبة في وحدة الحجم ووضعها مساوية لعدد الشحنات السالبة في وحدة الحجم . أما شرط البروتون فنحصل عليه بكتابة توازن الكتلة على H^+ وتوازن الكتلة على OH^- ، وتوازن البروتون أو من توازن الشحنة .

في المثال (A-10) معادلات توازن الشحنة وتوازن الكتلة هي :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [PO_4^{3-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] \quad (\text{توازن شحنة})$$

$$[Na^+] = [PO_4^{3-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + [H_4PO_4^+] \quad (\text{توازن كتلة على P})$$

$$[Na^+] = 0.10 \quad (\text{توازن الكتلة على Na})$$

ونحصل على شرط البروتون بدمج المعادلات الثلاثة حادتين $[H_2PO_4^-]$ وبذلك :

$$[PO_4^{3-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] = [H_3PO_4] + [H_4PO_4^+]$$

ولأن المحلول يجب أن يكون حامضياً ، يجب أن تكون تركيزات OH^- و PO_4^{3-} مهسلة بالمقارنة بالآخرين . وهذا يؤدي إلى

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] + [H_4PO_4^+]$$

وللمناقشة الكاملة لهذا الحل الرياضي التدقيق لحسابات الاتزان ، انظر المراجع المدونة على صفحة 182.

احسب pH لمحلول ١٠٠ ص.م Na_2HPO_4

هذا المثال مشابه للمثال (٨ - ١٤) عدا انه يجب اعتبار K_{a2} و K_{a1} فباتباع المثال (٨ - ١٤) نُعطي $[\text{H}_3\text{O}^+]$ من :

$$\sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

وبشرط ان تكون $[\text{HPO}_4^{2-}]$ كبيرة بالمقارنة الى قيمة K_{a2} . لذلك ،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{6.3 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ م } \text{ج} \text{ ، } \text{pH} = 4.75$$

والآن ، لنعتبر معايرة ٣٠٠ مل من ١٠٠ ص.م H_3PO_4 بمحلول ١٠٠ ص.م NaOH . فعلى اساس قيم K_a ، يُتوقع اتكسارين في محلي المعايرة . وتكون المعدنة الموزونة للاتكسار الاول :



وللاتكسار الثاني :



وتعيين قيمة pH عند بداية المعايرة بالتأين الاول . وبذلك ، تُختصر الحسابات الى حالة الحامض احادى البروتون .

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \approx ٠.١٠٠ = C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

ويؤدي التعويض في K_{a1} الى :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{(٠.١٠٠)} = 7.5 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-8} \text{ م } \text{ج} \text{ ، } \text{pH} = 7.08$$

وتُحوّل اضافة ١٥٠ مل من المدة المعايرة نصف H_3PO_4 الى NaH_2PO_4 إذ فرض ان خطوات التأين الاخرى غير متضمنة ، وبذلك ،

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

وبالتعويض في تعبير K_{a2} ينتج :

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-8} \text{ م } \text{ج} \text{ ، } \text{pH} = 7.12$$

* التعبير الاكثر دقة يجب ان يأخذ في الاعتبار تأين H_3PO_4 وتأيؤ H_2PO_4^-

وهذه نقطة منتصف التفاعل لانكسار pH الأول . وسيطلب حساب نقاط أخرى ، قبل الوصول إلى أول نقطة تكافؤ ، حساب كميات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} في المحلول ، تماماً كما لو كان حامضاً ضعيفاً أحادي البروتون . كذلك ، فإن هذا الجزء من منحنى المعايرة ، هو منطقة منظمّة .

عند أول نقطة تكافؤ ، بعد إضافة ٣٠ مل من المادة المعايرة ، يحتوي على NaH_2PO_4 . لذلك ، نحسب قيمة pH للمحلول ، كما في المثال (٨ - ١٥) ، وذلك بواسطة :

$$[H_2O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = 10^{-6.1} \times 10^{-7.2} = 10^{-6.65} \text{ ; } pH = 6.65$$

ويؤدي استمرار إضافة المادة المعايرة إلى التفاعل طبقاً للتفاعل (٨ - ٤٣) . وتبسط الحسابات لأنها تتضمن نوعين فقط هما $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} لذلك ، يكون المحلول مُنظماً ويمكن الحصول على تركيز H_2O^+ له بواسطة تعبير ثابت الاتزان K_{a2} . فإذا أضف ٤٥ مل من محلول ٠.١٠٠ م من NaOH نصل إلى نقطة منتصف تفاعل الانكسار الثاني ونكون :

$$[H_2PO_4^-] \cong [HPO_4^{2-}]$$

وبالتعويض في تعبير K_{a2} ينتج :

$$[H_2O^+] = K_{a2} = 10^{-7.2} \times 10^{-6.1} = 10^{-6.65} \text{ ; } pH = 6.65$$

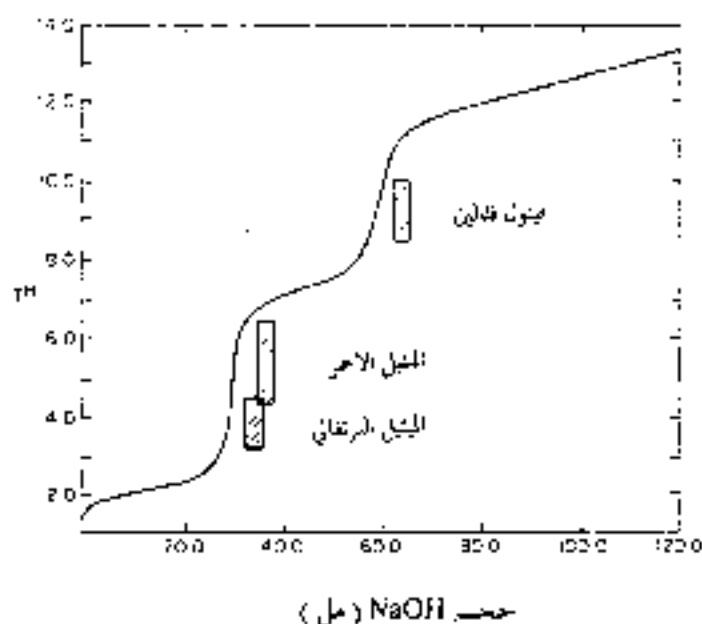
ونحسب قيم pH عند حجم آخر من المادة المعايرة بعد الانكسار الأول والثاني تماماً كما لو كان النظام أحادي البروتون . وبذلك ، تعبر تركيزات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} بكمية القاعدة المضافة .

عند إضافة ٦٠ مل نصل إلى نقطة التكافؤ لخطوة التعداد الثانية ويحتوي المحلول على HPO_4^{2-} كنوع رئيسي . فإذا افترضنا أن هذا هو النوع الوحيد ، يمكن استعمال التعبير المطور في المثال (٨ - ١٦) :

$$[H_2O^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = 10^{-7.2} \times 10^{-12.3} = 10^{-9.75} \text{ ; } pH = 9.75$$

ولا يلاحظ انكسار ثالث ، لأن التغير في قيمة pH تدريجي كلما حدث تعادل أكثر . (K_{a3} صغيرة جداً) . وبالتالي ، يمكن الافتراض بأنه مع تجاهل التخفيف ، سنصل قيمة pH بالتدريج إلى ١٣ . وبين الشكل (٨ - ٤) رسماً للعلاقة بين قيم pH المحسوبة ومليترات المادة المعايرة المضافة .

* للحصول على تعبير أكثر دقة يجب أن يؤخذ في الاعتبار تفكك وتبؤ هذه الأنواع .

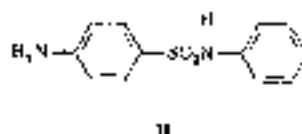
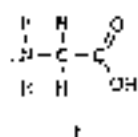


الشكل ٨-٤ : منحنى معايرة محسوب لمعايرة ٣٠٠ مل من ٠.١٠٠ م H₃PO₄ بواسطة ٠.١٠٠ م NaOH.

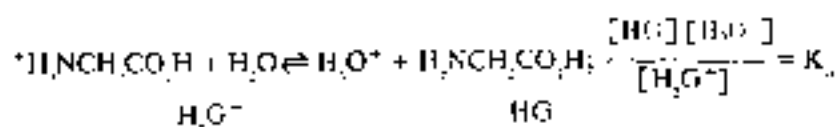
وعكس معاملة الأحماض الأخرى متعددة البروتون بالطريقة نفسها . وأما فيما يتعلق بإمكانية التفريق ، فإن هذا يتعين بقيم K_a ، وتركيز الحمض . كذلك ، فإن حسابات pH لمعايرة قواعد متعددة المجموعات بحامض قوي ، مماثلة لما سبق ، فيها عدا أن المعادلات مشتقة بدلالة K_b .

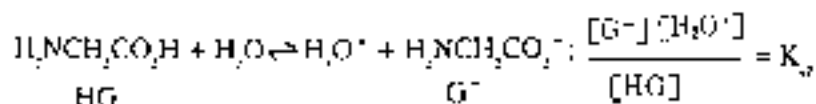
حزينات بخواص حامضية وخواص قاعدية .

يوجد العديد من الأنظمة المختلفة التي تحتوي على كلا الخواص الحامضية والقاعدية . والعديد منها جزيئات عضوية وذات أهمية بيولوجية وصيدلانية . ونعتبر الأحماض الأمينية والسلفوناميدات Amino acids and sulfonamides أمثلة نموذجية . وتبين هنا الصيغ التركيبية لكل من الجليسين (I) Glycine (I) ، أبسط الأحماض الأمينية ، والسلفانيلايد Sulfanilic acid (II)



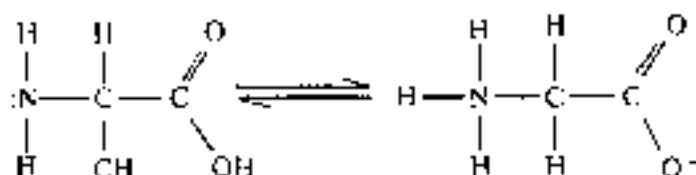
وطريقة مناقشة خطوات الاتزان ، وعمل حسابات pH ، لمحاليل هذه المركبات ، هي نفسها التي استخدمت في حالة الأحماض متعددة البروتونات . فاستعمال الجليسين كمثال ، تكون خطوات الاتزان كما يلي :





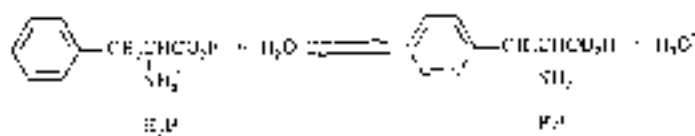
وبذلك ، تدون ثوابت الاتزان كنوابت تأيٍن متتابعة للصيغة الأكثر بروتونات ، ويعاين النظام كحامض متعدد البروتونات .

ويجب ملاحظة أن مركبات ، مثل الجلوسين ، والتي لها خواص حامضية وخواص قاعدية ، توجد عند pH معينة في الشكل المتعادل . إلا أنه يلاحظ ، أن محاليلها خواصا أيونية . وذلك ناتج عن التأين الداخلي ، وتسمى الأنظمة من هذا النوع اسم أيونات مزدوجة Zwitterions . ففي حالة الجلوسين ، تكون الصيغ المتعادلة المتأينة داخليا هي :

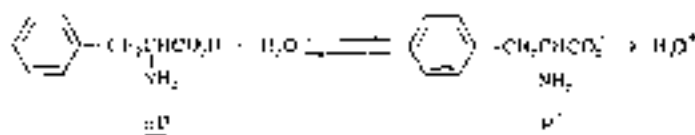


المثال (٨ - ١٧) .

احسب pH لمحلول ١٠٠ × ٠.٠٠٠ م فينيل الأئين Phenylalanine . الفينيل الأئين هو حامض أميني أسمي في غذاء الإنسان ، ولا يحضره الجسم البشري . والكمية المقترحة في غذاء الرجل العادي هي حوالي ٢ (٢ جم / يوم) . والاتزانات المتواجدة هي :



$$2 \times 10^{-9} \times 4.7 \times 10^{-3} = \frac{[\text{HP}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{P}^+]} = K_a$$



$$1 \times 10^{-9} \times 5.7 \times 10^{-3} = \frac{[\text{P}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HP}]} = K_a$$

ويجب أن يكون HP هو نوع الفينيل الأئين الأساسي بسبب قيم K_a و K_b . لذلك ، يمكن التقريب التالي :

$$C_{\text{HP}} \approx 0.001$$

سيشكل بعض HP ، ليكوّن H_2P^- . وشمياً البعض ليكوّن H_3P^+ . وبذلك ، يجب أن يكون تركيز H_3O^+ :

$$[H_2P^-] = [P^-] = [H_3O^+]$$

ومما ترحيه هذه المعادلة أيضاً ، هو أن اسهام $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ الناتجين من تأين الماء غير ذي قيمة . ولنعتبر ذلك ، $[OH^-]$ التي تساوي K_b/H_3O^+ كانت ستضاف الى الجانب الايمن من المعادلة . وبالتعويض عن $[P^-]$ و $[H_2P^-]$ بقيم K_{a1} و K_{a2} ينتج :

$$\frac{[HP] [H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{[HP] K_{a1}}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]$$

والتي بعد اعادة الترتيب تعطي :

$$[HP]^2 [H_3O^+] = [H_2P^-] K_{a1} K_{a2} = [H_3O^+]^3 K_{a1}$$

$$\frac{[HP]^2 K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} + HP} = [H_3O^+]^3$$

بالتعويض بالقيم :

$$10^{-10} \times 4.17 = \frac{(10^{-10} \times 1.00) (10^{-10} \times 5.76)}{10^{-10} \times 1.00 + 10^{-10} \times 2.63} = [H_3O^+]^3$$

$$6.19 = pH ; 10^{-10} \times 2.63 = [H_2P^-]$$

Titration Of Salts

معايرة الاملاح :

يوجد العديد من املاح الاحماض الضعيفة والقواعد ، بما في ذلك الاحماض متعددة البروتونات والقواعد متعددة المجموعات ، والتي يمكن معايرتها كيمياً . ويعتمد عدد الانكسارات في منحنى المعايرة ، على عدد K_a 's ، أو عدد K_b 's ، وفيستنها ، والفروق بينها . ويدون الجدول (٨ - ٥) العديد من الاملاح التي يمكن معايرتها .

الجدول ٨ - ٥ : قائمة جزئية للأملاح الحامضية والقاعدية التي يمكن معايرتها كيميا .

أملاح قاعدية^١

NaCN	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ CO ₃
Na ₂ AsO ₄	NaBO ₂	NaHCO ₃
		Na ₂ HPO ₄

أملاح حامضية^١

أملاح من النوع RNH^+X^- حيث X^- هي أيون لحمض قوى

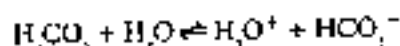
Pyridinium hydrochloride

Anilinium hydrochloride

^١ المتطلب العام هو أن ثابت التأيون يجب أن يكون 10^{-7} أو أقل . للأملاح القاعدية $K_b/K_a = 10^{-7}$ ، وللاملاح الحامضية ، $K_a/K_b = 10^{-7}$ ، لذلك ، يجب أن تكون K_b أو K_a أقل من 10^{-7} .

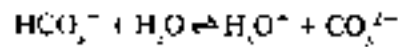
مثال نموذجي هو معايرة Na_2CO_3 بمحلول قياسي لحامض HCl كمادة مُعايرة وشبه حساب هذا المنحنى للمعايرة الحسابات السابقة لأن أيون الكربونات هو القاعدة القوية لحامض الكربونيك* . لذلك ، يمكن تقسيم المعايرة إلى عدة مقاطع ، فقيمة pH الابتدائية لمحلول الكربونات ، هي بسبب قاعدية القاعدة القوية (قَبِيْز) . ثم يلي ذلك أنه كلما اضيف المحلول المُعاير HCl ، يمر منحنى المعايرة خلال منطقة مُنظَّمة ، تتكون من النسبة CO_3^{2-} / HCO_3^- ، ثم نقطة تكافؤ عند تكون HCO_3^- ، ثم منطقة مُنظَّمة تتكون من النسبة HCO_3^- / H_2CO_3 ، وفي النهاية نقطة تكافؤ عند تكون H_2CO_3 . وهذا تماما عكس معايرة H_2CO_3 بواسطة NaOH .

لتفرض أن ٢٠.٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص Na_2CO_3 عُوْيرت بمحلول ٠.١٠٠ ص HCl . فتكون تعبيرات الاتزان هي :



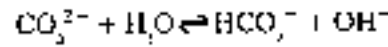
$$10^{-7} \times 1.9 \times 10^{-7} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = K_a$$

* حامض الكربونيك H_2CO_3 لا وجود له بهذه الصيغة وإنما هو في الحقيقة CO_2 مذاب في الماء . وكلما استعملنا H_2CO_3 في هذا الكتاب فالت في الحقيقة نشير إلى CO_2/H_2O



$$11.10 \times 4.78 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_2\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_a$$

ونحصل على قيمة pH الابتدائية من ثيو، Na_2CO_3 :



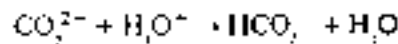
فإذا كان ثيو HCO_3^- مهملاً ، فإنه يمكن التعامل معه كأنه ملح حامض ضعيف أحادي البروتون (انظر مثال ٨ - ٧) ، لذلك ،

$$\frac{11.10 \times 4.78 \times 10^{-14} \times 1}{10} = \frac{K_a K_b}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad \sqrt{} = [\text{H}_2\text{O}^+]$$

$$11.67 = \text{pH} \quad \text{ج : } 10^{-12.67} \times 4.78 = [\text{H}_2\text{O}^+]$$

وبإضافة المعايير ، يحدث التعادل على خطوات :

(٨ - ٤٤)



ومثل ذلك ، إذا كانت خطوات التميؤ والتأين مهمة تتعين قيمة pH في المنطقة المنظمة حتى نقطة التكافؤ الأولى بالنسبة

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

فنعشرة (١٠^{-١٠}) مليترات مضافة من المعايير :

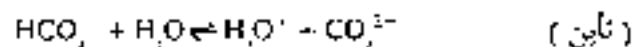
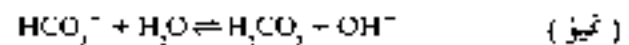
$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_{\text{HCO}_3^-}$$

و

$$10.33 = \text{pH} \quad 10^{-10.33} \times 4.78 = K_b = [\text{OH}^-]$$

وعندما يضاف ٢٠.٠ من من المعايير HCl ، نصل إلى نقطة التكافؤ الأولى . ويكون ناتج التفاعل القاعدة القوية

HCO_3^- ، التي تحتل خواصاً قاعدية وحامضية (أمفوتيرية) ، لذلك فهي متضمنة في العديد من خطوات الاتزان :



ونعتمد قيمة pH لظروف الاتزان ، وكونها حامضية أو قاعدية ، على القيمة النسبية ثوابت الاتزان لهذه العمليات (التميؤ والتأين) .

ويجب أن يشمل التعبير التدقيق تركيز أيون الهيدرونيوم ، لئلا هذا المحلول ، هذه العمليات . إلا أنه يمكن إجراء الحساب التقريبي باستعمال المعادلة (٨ - ٤) . فمثلا ، نحسب $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{10 \times 4.67 \times 10^{-8} \times 10 \times 4.05 \times 10^{-7}} = 10^{-7.34} \text{ م } \text{ ونكون } pH = 7.34$$

وسيوذي استمرار إضافة HCl إلى خطوة التبادل الثانية



وإذا أضيف ٣٠٠ مل من الحمض ، فإننا نصل إلى نقطة المنتصف للتفاعل . لتساو ، ويتعين تركيز أيون الهيدرونيوم أثناء هذا الجزء المنظم من المنحنى ، بالنسبة $C_{H_2CO_3}$ إلى $C_{HCO_3^-}$ ، لذلك ، $C_{H_2CO_3} = C_{HCO_3^-}$

$$[H_3O^+] = K_a = 10 \times 4.67 \times 10^{-8} \text{ م } \text{ ، } pH = 7.35$$

نصل إلى نقطة التكافؤ لخطوة التبادل الثانية ، عندما يضاف ٤٠٠ مل من HCl إلى المحلول . وحيث أنه ينتج حامض ضعيف من التفاعل ، فإنه يمكن حساب تركيز أيون الهيدرونيوم ، باستعمال التعبيرات التي تصف محلول حامض ضعيف .

وكتقريب ، نفترض أن الخطوة الثانية مهمة بالنسبة للخطوة الأولى . وبذلك يعامل H_2CO_3 كحامض أحادي البروتون ، ويمكن حساب تركيز أيون الهيدرونيوم من تعبير K_{a1} (انظر مثال (٨ - ٤)) . وبحسب تركيز H_2CO_3 باعتبار التخفيف الذي يحدث . وحيث أن Na_2CO_3 تحول إلى H_2CO_3 فإن تركيز H_2CO_3 عند نقطة التكافؤ يعطى بالعلاقة :

$$C_{H_2CO_3} = \frac{200 \text{ مل} \times 10^{-2} \text{ م}}{200 \text{ مل} + 400 \text{ مل}} = \frac{10^{-2} \times 200}{600} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ م}$$

وبذلك ،

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_{H_2CO_3}} = \sqrt{10 \times 4.67 \times 10^{-8} \times 3.33 \times 10^{-3}} = 10^{-6.90} \text{ م } \text{ ، } pH = 6.90$$

وتحدد قيمة pH عند نقطة التكافؤ بوجود زيادة من الحمض القوي .

وترسم هذه القيم pH في الشكل (٨ - ٥) . وتوجد منطقتان منطقتان بجوار نقاط المنتصف الانكساري المنحنيين

وهما $\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ و $\frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$ على التوالي . لذلك يحدث تغير طفيف في قيمة pH في هذين المقطعين من منحنى المعايرة .

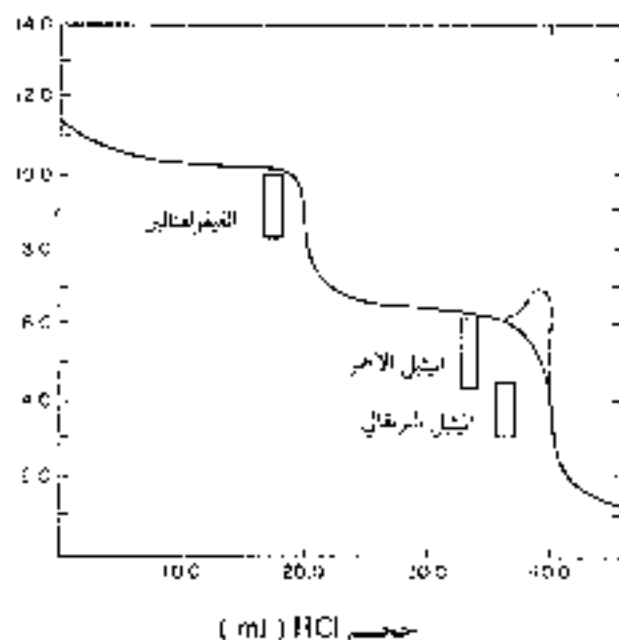
يمكن الاستدلال على نقطة التكافؤ الأولى باستعمال الفينولفثالين كنسائل . أما بالنسبة للنقطة الثانية ، فعلاياها

يستعمل الميثيل البرتقالي (pH ٣.٢ - ٤.٤) . كذلك يمكن استعمال الميثيل الأحمر . ومن الجدول (٨ - ٨) يتضح أن

الميثيل الأحمر يتغير لونه في مجال pH (٤.٨ - ٦.٠) ، ويبدو أنه إذا استعمل هذا الدليل فسيحدث التغير في اللون قبل الوصول الى نقطة التكافؤ . والطريقة من الناحية التجريبية ان يُعأىر حتى التغير في اللون ثم يعلى المحلول لمدة دقيقة أو دقيقتين تطرد H_2CO_3 (الغاز) ، وتتغير pH نحو القيمة المتعادلة . وبذلك يعود اللون الى الجانب القلوي . وتوضع المعايرة المستمرة الى اللون الحامضي نقطة النهاية . ويبين هذا التغير في قيمة pH بالخط المنقطع في الشكل (٨ - ٥) .

الانظمة الفسيولوجية .

وبشكل عام ، فان النظامين الفسيولوجيين المنظمين اقاميين هما الفوسفات والكربونات . فنظام $\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ المنظم هـام فسيولوجيا ، لانه يفسر نقل CO_2 في الدم وضبط pH للدم . ففي حالة الشخص البالغ السليم تكون pH للدم الشرياني ثابتة عند قيمة $7.38 - 7.42$ (اما pH للدم الوريدي فتتراوح بين 7.36 و 7.41) . ومن الناحية الضيقة فإن أى تغير بسيط بمقدار ± 0.05 وحدة pH يعتبر دليلا على احموضة او القلوية الناتجة عن التمثيل الغذائي او الحموضة او القلوية الناتجة عن التنفس metabolic acidosis or alkalosis or of respiratory acidosis or alkalosis . ويمكن ان يكون نتيجة واحد من امراض عديدة مختلفة . وبسبب هذه الخفيفة فإن الخطأ المسموح به للقياس التحليلي صغير جدا ويجب ان يكون القياس الطبي لقيمة pH ضمن حدود ± 0.02 وحدة pH . (يجري تعيين pH للدم طبيا باستعمال قطب زجاجي وغطب كالومييل مشبع ومبرد وصف هذه الاقطاب في الفصل الثالث عشر) .



الشكل ٨-٥ . منحني معايرة محسوب لمعايرة ٢٠.٠ مل من محلول Na_2CO_3 ٠.١٠٠ ص بواسطة ٠.١٠٠ ص HCl .

ونظام المنظم الذي يسهم في pH للدم أكثر تعقيداً من مجرد نسبة $(\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3)$ (مداد CO_2)، بالإضافة إلى هذه المكونات ، توجد مكونات أخرى هي الهيموجلوبين ، والأكسيمي هيموجلوبين ، $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ، وبروتين البلازما (يحتوي على وحدات حامض أميني يعطي مجموعات حامضية وقاعدية) .

وعموماً ، فإن التعيين الطبي لقيمة pH في الدم ، والذي يستعمل لأغراض التشخيص هو لنسبة $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. ولأن هذه النسبة هي نتيجة التأيين لحامض الكربونيك H_2CO_3 يمكن إعادة ترتيب تعبير ثابت الاتزان K_a في الصيغة .

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} K_a = [\text{H}^+]$$

وفي صيغة هندرسون - هاسيل بالث على الشكل :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + \text{p}K_a = \text{pH} \quad (٨ - ٦)$$

فعندما تكون قيمة pH للدم ٧.٤٠ ($\text{p}K_a = ٦.٣٥$) ، فإن نسبة $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ هي حوالي ١١.٢ . إلا أنه يجب ملاحظة أن H_2CO_3 هو CO_2 ذائب ، والحجم الكلي للغاز يتناسب طردياً مع انضغاط الجزئي للغاز في الدم ومعامل ذائبته . ويعادّل معامل ذائبية CO_2 في بلازما الدم ، عند ٣٨°C وضغط ٧٦٠ مم زئبق ، ٠.٥١ مل CO_2 . وبالتالي خواص الغازات يمكن ان نبين انه عند درجة ٣٨°C :

$$\frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2} \times ٠.٠٣} + ٦.٣٥ = \text{pH} \quad (٨ - ٧)$$

حيث $[\text{HCO}_3^-]$ هي التركيز المولي جزئي و CO_2 هو الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في الدم . وفي الظروف العادية حيث تكون pH للدم ٧.٤٠ فإن CO_2 يساوي ٤٠ مم زئبق .

وتتوافر في المختبر الطبي طرق لتعيين pH ، والبيكربونات و CO_2 . وتستعمل طريقة ما نومترية تعرف بطريقة فان سلايك Van Slyke لتعيين CO_2 .

مثال ٨ - ١٨ .

أجري تفاعل ، باستخدام انريم كعامل حفاز ، في محلول يحتوي على ١٨٠ صي فوسفات منظم عند $\text{pH} = ٧.٤٠$. ونتيجة للتفاعل ، استهلك ٠.٢٠ مول/لتر من H_2O^+ ، (١) احسب تراكيز القاعدة والحامض القوية عند بداية التفاعل ؟ (٢) كم كانت هذه التراكيز عند نهاية التفاعل ؟ (٣) ما هي قيمة pH النهائية ؟ (٤) ما هي قيمة pH النهائية لو تمّ بوجد منظم ؟ خطوات وثوابت الاتزان مدونة في صفحة ١٨٣ .

(١) عند $\text{pH} = ٧.٤٠$ وباعتبار K_{a1} ، و K_{a2} ، و K_{a3} ، أن التوعين الرئيسين هما HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- . وبكتابة تعبير K_{a1} في صيغة هندرسون - هاسيل بالث يتج ان :

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} + \text{p}K_{a1} = \text{pH}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + 7.21 = 7.40$$

$$(أ) \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] 1.00 = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

كذلك يمكن كتابة

$$(ب) \quad 0.180 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

ويحل المعادلتين آنياً (أ) و (ب) ينتج :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.071 \text{ مول/لتر}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.109 \text{ مول/لتر}$$

(٢) وكنتيجه للتفاعل يتغير التركيز :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.071 \text{ مول/لتر} - 0.20 \text{ مول/لتر} = 0.051 \text{ مول/لتر}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.109 \text{ مول/لتر} + 0.20 \text{ مول/لتر} = 0.309 \text{ مول/لتر}$$

$$(٣) \quad \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} + \text{p}K_{a2} = \text{pH}$$

$$\frac{0.051}{0.309} + 7.21 = \text{pH}$$

$$\text{pH} = 7.61$$

(٤) لو لم يوجد محلول منظم ، فإن 0.20 مول/لتر H_2O^- المستهتكة تكون هي نفسها كما لو اضيف الى المحلول 0.20 مول/لتر من OH^- .
وبذلك ،

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.20 \times 10^{-1} = 1.70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.70 = 12.30$$

ويجب ملاحظة أنه في هذه العملية الحسابية ، أجرى تقريب ، ذلك أنه عند $\text{pH} = 7.40$ يكون النوعان الوحيدان من الفوسفات الموجودان في المحلول هما H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} ، وهذا يعني إهمال الشاين لتكوين PO_4^{3-} ، أو التميؤ لتكوين H_3PO_4 .

وإذا كان هذا التفاعل الانزيمي جزءاً من نظام حي فإن التغير الطفيف في pH المحسوب في (٣) سيؤدي ، في عدة حالات ، إلى خلل حاد . لذلك ، بينما يحدث التفاعل الانزيمي في النظام الحي ، تحدث تفاعلات أخرى لتعبد ترويض مكونات المنظم ، وتحافظ على قيمة pH .

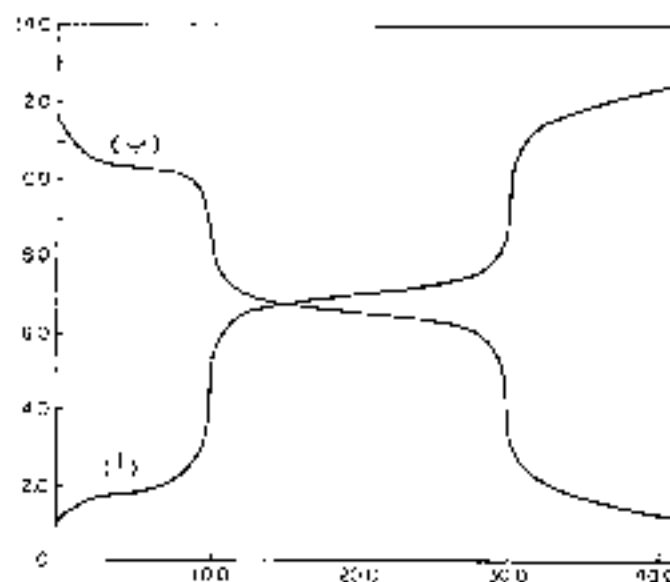
Differential Titration

المعايرة التفاضلية

كثيراً ما تواجه عينات في الحياة العملية تحتوي على نوعين أو أكثر من الأحماض أو القواعد . فإذا كانت جميع الأحماض والقواعد قوية ، بدرجة كافية (K_1 أو $K_2 > 10^{-4}$) ، فإنه يمكن تعيين المحتوى الحامضي أو القاعدي الكلي للعينه . إلا أنه من المفيد ، أن نكون قادرين على تعيين كمية كل من الأنواع الحامضية أو القاعدية في العينة . وتعتمد إمكانية تحقيق ذلك ، على قوة كل من الأحماض والقواعد على انفراد

فعند معايرة H_2PO_4 ، يلاحظ وجود انكسارين واضحين عند تعادل بروتونين ، لأن قيم K_1 و K_2 تختلف اختلافاً واضحاً . وبالمثل ، يعطي الملح القاعدي Na_3CO_3 انكسارين مميزين ، بسبب ثابتي الاتزان المختلفين المتضمنين في هذا النظام . وهذان المثالان ، أحدهما حامضي والآخر قاعدي ، هما مثالان لمعايرات تفاضلية . ففي الحالة الأولى ، تتم المفاضلة بين حامضين هما H_2PO_4 و $H_2PO_4^-$ ، بينما تتم المفاضلة في الحالة الثانية ، بين قاعدتين ، هما Na_3CO_3 و HCO_3^- . وحيث أن $H_2PO_4^-$ و HCO_3^- هي نواتج التفاعل الأول على التوالي ، فإن حجم المادة المعايرة اللازم للمعايرة الثانية هو نفس الحجم المستخدم في المعايرة الأولى .

ولكن ، ماذا يحدث لو أن العينة تحتوي على H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ والجواب هو أنه عند المعايرة بإضافة NaOH ، نحصل على انكسارين ، ولكن الحجم اللازم للحصول على الانكسار الثاني ، يجب أن يكون دائماً أكبر من الحجم اللازم للحصول على الانكسار الأول . وبالمثل ، إذا احتوى الخليط على Na_3CO_3 و $NaHCO_3$ ، فإن الحجم اللازم للحصول على الانكسار الثاني ، يكون أكبر من الحجم اللازم للانكسار الأول . وهذا يمكن توضيحه بالشكل (٨ - ٦) منحنيات (أ) و (ب) .

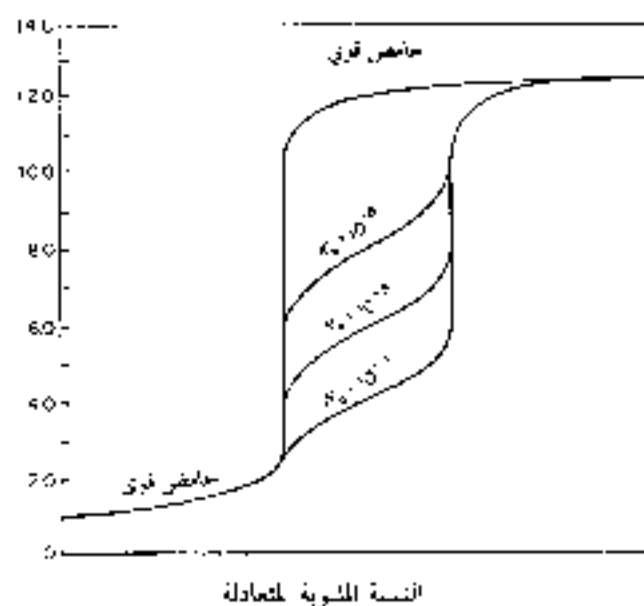


الشكل (٨ - ٦) : منحنيات معايرات تفاضلية متوقعة (أ) ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ م H_3PO_4 و ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ م NaH_2PO_4 معايرة مع ٠.١٠٠ م NaOH . (ب) ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ م Na_2CO_3 و ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ م $NaHCO_3$ معايرة مع ٠.١٠٠ م HCl .

وعلى العكس ، فقد تحتوي العينات على خليط من أحماض وقواعد غير متشابهة في التركيب الكيميائي ، فيما عدا أنها حامضية وقاعدية على التوالي . وبذلك ، قد تكون المخاليط مخاليط أحماض قوية ، ومخاليط أحماض قوية وأحماض ضعيفة ، ومخاليط أحماض ضعيفة . كما يمكن تسمية مخاليط القواعد بطريقة مماثلة .

وعند معايرة الأحماض ، سيبحث المعايير القاعدية القوي عن أحماض الأقوى في الخليط ، ثم يتعادل مع ثاني أقوى حامض في الخليط . . . وهكذا . وسيعتمد اكتمال كل من خطوات التعادل هذه على الفرق في قوة هذه الأحماض . ففي حالة الأحماض القوية لا يمكن المفصلة بينها ، على الأقل في الماء ، مما يعني أن تعيين أحماضية الكلية فقط هو الممكن . أما إذا احتوى الخليط على حامض قوي وحامض ضعيف فإنه يتم الحصول على انكسارين . الأول بسبب الحامض القوي ، والثاني بسبب الحامض الضعيف . ويصور الشكل (٨ - ٧) معايرة حامض HCl مختلطاً مع مجموعة من الأحماض الأضعف . ويجب ملاحظة أنه في حالة الحامض الأضعف ، ينتج انكسار من الحامض القوي HCl عند المعالم بشكل أوضح .

إن إمكانية مفصلة خليط من الأحماض الضعيفة تتعين بقيم K_a . وعموماً ، إذا كان الاختلاف بين هذه القيم مقداره 10^3 فإن المفصلة ممكنة .



الشكل ٨-٧ : معيّنات معايرة حامض الهيدروكلوريك HCl ومخاليط من HCl وحامض ضعيف . يبين تأثير K_a على منحنى معايرة الخليط

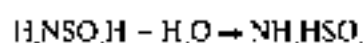
ولا يمكن المفصلة بين خليط من القواعد القوية . أما عند معايرة مخاليط من قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة يبحث المعايير الحامضية القوي عن القاعدة القوية أولاً وتكون المفصلة ممكنة . وكلما كانت القاعدة الضعيفة أضعف يصبح الانكسار عن القاعدة القوية أكثر حدة . وإذا كانت القواعد في خليط من القواعد الضعيفة تختلف بمقدار 10^3 في قوتها ، فإن المفصلة ممكنة . وتحسن القدرة على المفصلة بين خليط من الأحماض أو القواعد باستعمال مذيبات غير مائية بدلاً من الماء . وستناقش أسباب ذلك في الفصل القادم .

أفترض خلال هذه المناقشة توافر المحاليل القياسية . هذا وتوجد مجموعة متنوعة من المواد الحامضية والقاعدية التي تتوافر فيها متطلبات القياس الأولى . وليسوء الحظ ، فإن القليل منها فقط احماض قوية او قواعد ، وبذلك لا تستعمل غالبا المقاييس الأولية الحامضية والقاعدية كمعادلة معايرة .

وإنما تطبيقاتها الرئيسية لتقييم المعايير الحامضية والقاعدية مثل محاليل HCl و NaOH ولتحضير المحاليل المنظمة .
مقاييس اولية حامضية .

بدون الجدول (٨ - ٦) العديد من المواد القياسية الأولية الحامضية . ومن هذه المواد تستعمل المادتان الأوليتان بشكل روتيني في المحاليل المائية لتقييم معايرت قاعدية . أما بقية الاحماض ، عدا HCl ، H_2SO_4 وحامض البنزويك ، فقد اقترحت حديثا كمقاييس . ويحضر الحامضان غير العضويين كمقاييس تبعاً للطرق تقطير خاصة ببيس حامض البنزويك لا يذوب بكثرة في الماء .

وبين الاحماض المدونة تعتبر مادة KHP هي الأكثر فائدة حيث انها تحقق معنيا جميع متطلبات القياس الأولى كما ذكر سابقا . ويمكن أن يستعمل حامض السلفاميك بالرغم من انه يمتص في الماء لان ناتج التفاعل ، HSO_3^- ، لا يزن حامضيا .



فإذا حدث التميز بماء الهواء الجوي قبل وزن الملح فسيكون هناك خطأ في التقييم .

الجدول (٨ - ٦) . مقاييس اولية حامضية شائعة^١

Potassium acid phthalate	١ . فثالات البوتاسيوم الحامضية
Sulfamic acid	٢ . حامض السلفاميك
Potassium hydrogen iodate	٣ . يودات البوتاسيوم الهيدروجينية
Calcium hydrogen malate hexahydrate	٤ . مالات الكالسيوم الهيدروجينية هيكساهيدرات
Di- (m-nitrobenzenesulfonyl) amine	٥ . ثنائي (ميثانيتروبنزين سلفونيل) امين
Cadmium hydrogen ethylenediamine N-hydroxyethyl-N,N',N' triacetate	٦ .
Potassium hydrogen bis (3,5 dinitrobenzoate)	٧ . بوتاسيوم هيدروجين ثنائي (٣ ، ٥ ثنائي نيتروبنزوات)
Benzoic acid	٨ . حامض البنزويك
Sodium hydrogen diglycolate	٩ . ثنائي جليكولات الصوديوم الهيدروجينية
2,4,6-Trinitrobenzoic acid	١٠ . ٢ ، ٤ ، ٦ ، ثلاثي نيتروحامض البنزويك
Constant boiling HCl	١١ . حامض الهيدروكلوريك الثابت الغليان
H_2SO_4	١٢ . حامض الكبريتيك

١ . انظر الجدول (٨ - ٤) للعديد من الاملاح القياسية الأولية المتوافرة للمنظمات

الجدول ٨ - ٧ : مقاييس أولية قاعدية شائعة

١ . Na_2CO_3 (CaCO_3 , Ti_2CO_3 , NaHCO_3 , Potassium bitartrate ($\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_6$))	
٢ . بوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
٣ . رباعي بورات البوتاسيوم potassium tetroborate ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	
٤ . Tris (hydroxymethyl) aminomethane (THAM)	
٥ . ٤ - أمينوبيريدين 4-Aminopyridine	
٦ . أكسيد الزئبق Mercuric oxide	

ويعتبر ملح الكادميوم مقياساً مثيراً للاهتمام لسببين - الأول ، لأن له وزناً جزيئياً كبيراً (٢٨٨.٦٩) . والسبب الثاني اقام جدا انه يمكن ان يزود بكمية معلومة من ايون الكادميوم وبذلك يصلح كمقياس لمعايير تكون الكلاليات Chelometric Titrations. كذلك ملح مالات الهيدروجين الحامضية هي كأميدات هو ايضا واسع الانتشار ، حيث يمكن استعماله كمقياس حامضي ، او قاعدي ، او لتكوين كلاليات . كذلك يمكن استعماله كمقياس لمعايرة كارل فيشر (طريقة معايرة لتحليل الماء) مقاييس أولية قاعدية .

يحتوي الجدول (٧ - ٨) على قائمة لمواد قياسية أولية قاعدية والمواد الاربعة الاولى هي الأكثر استعمالاً . يعتبر Na_2CO_3 هو أفضل املاح الكربونات . غلاملاح الأخرى ، رغم فائدتها لا تتميز عن Na_2CO_3 ، بالإضافة الى ان العديد منها محدودة الذوبان . وبحول ملح ثاني نترات Bitartrate salt مد وزنه الى Na_2CO_3 بالتسخين . ويستخدم البوراكس رباعي بورات البوتاسيوم على نطاق واسع ، الا انه يجب الحذر عند التعامل معها ، لان الاملاح قليل للتعبير بالتميز . وعادة تحفظ هذه المواد في جبر حافظ للرطوبة Hygrostat . اما مادة THAM ، فهي مفيدة لتقييس الاحماض القوية ، ولتحضير محاليل منظمة ، في منطقة التعادل . وهذا مفيد بشكل خاص ، للمحاليل المنظمة المستعملة في الدراسات البيولوجية . وغالباً ما تستعمل THAM ، لتقييس احماض في محاليل لا مائية .

End-Point Detection

التعرف على نقطة نهاية التفاعل

تعتبر أكثر طريقتين شيوعاً للتعرف على نقطة نهاية التفاعل في معايرت الاحماض والقواعد هما استعمال الادلة ، واستعمال اقطاب ثدل على ايون الهيدرونيوم . وتتطلب الطريقة الأخيرة قطبا زجاجيا وقطب مقارنة ، ويقاس فرق الجهد الناتج للتحلية (انظر الفصل الثالث عشر) .

١ . انظر الجدول (٨ - ٤) لتعدد من الاملاح القياسية الأولية المتوفرة للمنظمات .

والطريقة الاقدم للتعرف على نقطة النهاية هي استعمال الادلة . ومن الناحية التاريخية فقد خدمت هذه الطريقة غرض تثبيت قيمة pH لمحلول مجهول . وعموما ، فان اكثر انواع ادلة الاحماض والقواعد هي التي تعتمد الوانها او خواصها الفلورية على pH للمحلول .

ادلة اللون .

يعرف العديد من المواد التي يتغير لونها تبعاً لتغير pH للمحلول . والكثير منها يوجد طبيعياً في النباتات ، ونم التعرف عليها كمواد قادرة على التمييز بين محاليل حامضية ومحاليل قاعدية .

والادلة النموذجية للاحماض والقواعد هي جزيئات عضوية ، وعادة ما تكون ذات اوزان جزيئية مرتفعة ، وهذه الجزيئات خواص حامضية او قاعدية . وبذلك ، فهي تسلك مسلك اى حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة في الماء ، وتأتى طبقاً لما يلى :



حيث IN تمثل تركيباً عضوياً بموقع حامضي او قاعدي . ولكي تكون المادة مهيأة كدليل يجب ان يكون لها الوان مختلفة بين صيغتها الحامضية وصيغتها القاعدية .

ويحدد لون الدليل عاملان رئيسيان هما ، التركيز ، ودرجة التأين . وتعبيرات الاتزان للمعادلات (٨ - ٤٨) و (٨ - ٤٩) هي :

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HIN}^-]}{[\text{IN}]} = K_1 \quad \text{و} \quad \frac{[\text{IN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIN}]} = K_2$$

وقد بينت الملاحظات التجريبية انه لرؤية لون صيغة ثيون الاخرى ، فانه يجب ان يكون تركيز الصيغة الاولى عشرة

اضعاف الثانية . وبذلك ، لرؤية لون الصيغة الحامضية يجب ان تكون $\frac{[\text{IN}^-]}{[\text{HIN}]} = \frac{1}{10}$ ، ولرؤية لون الصيغة القاعدية

يجب ان تكون $\frac{[\text{IN}^-]}{[\text{HIN}]} = \frac{10}{1}$ ويعتبر اثنان بين اللونين مهما ، ولكن بشكل عام ، فان علاقة العشرة اضعاف تنطبق .

إذا عُوض عن نسبتي التركيز في تعبير الاتزان للدليل ، بنضج الاعتماد على تركيز أيون الهيدرونيوم . ففي حالة اللون احامضي تنبسط العلاقة الى :

$$1 - pKa = pH + K_a \cdot 10 = [H_3O^+] \cdot \frac{[H_3O^+]}{1} = K_a$$

وفي حالة اللون القاعدي

$$1 + pKa = pH + \frac{K_a}{10} [H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]}{1} = K_a$$

لذلك ، بتغير لون الدليل على مدى وحدتي pH .

(٨ - ١٠)

مدى $pH = pKa \pm 1$

فاذا كان K_a للدليل 1×10^{-7} ، فإن لونه يتغير عند الانتقال من pH ٥ الى pH ٧ . ومن الممكن ان يكون للدليل اكثر من تأين واحد وبالتالي اكثر من انتقال لوني واحد .

ويمكن ان نستعمل هذه الادلة لتحديد pH لمحلول مجهول ، بمقارنة لون الدليل في المحلول ، بلون الدليل في سلسلة من المحاليل المنظمة . ولكي يكون القياس صحيحا يجب ان يكون اللون في مرحلة انتقال الدليل ، وان تكون سلسلة المحاليل المنظمة تختلف تدريجيا في قيم pH . وقد حل القطب الزجاجي محل طريقة المقارنة في المختبرات الحديثة . الا ان جميع القياسات الروتينية لتركيزات ايون الهيدرونيوم كانت تتم بطريقة الدليل قبل استعمال القطب الزجاجي .

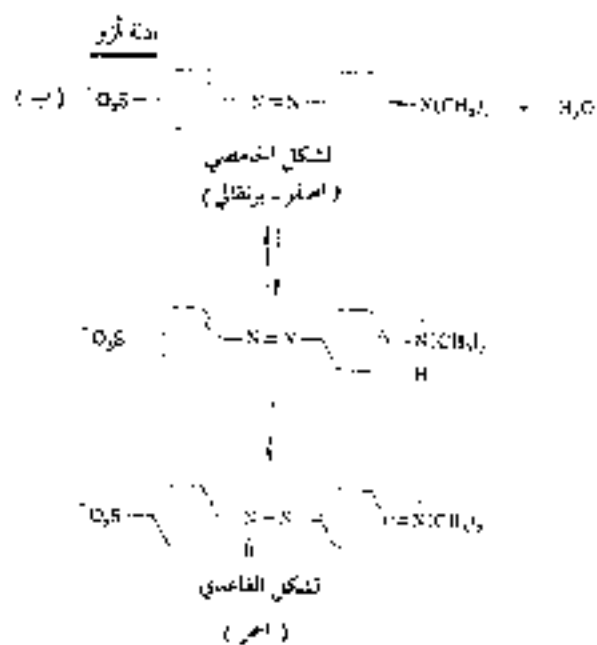
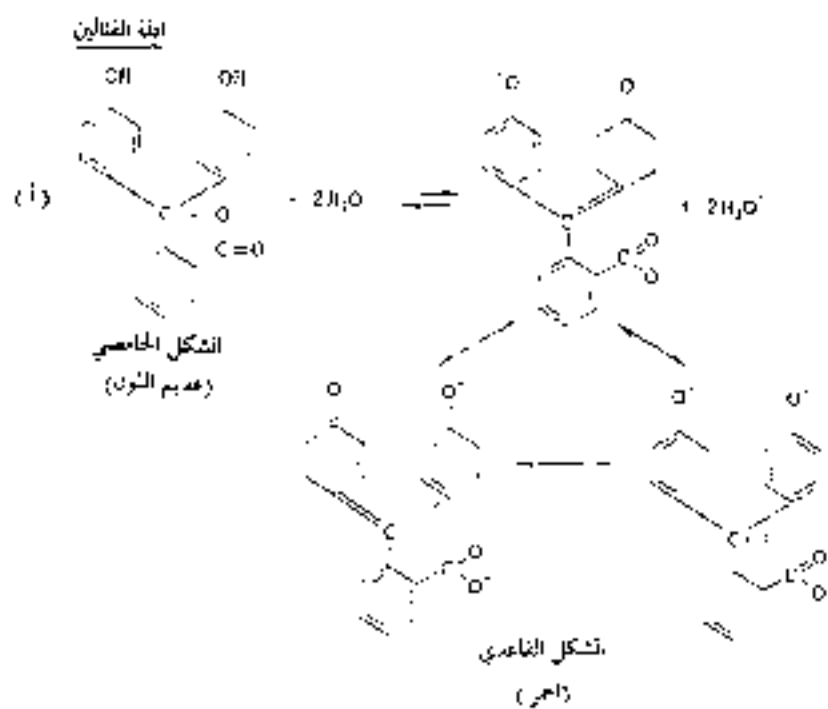
يوجد دليل لاية قيمة pH تقريبا ، ويدون الجدول (٨ - ٨) الادلة الأكثر شيوعا . وعند اختيار دليل ما لمعايرة حامض وقاعدة ، تفحص حاصبتان بعناية : الاولى ، ان يختار الدليل الذي له pK_a مساوية أو قريبة من قيمة pH عند نقطة التكافؤ ، وبالتالي يتطابق مجال تغير لون الدليل مع pH نقطة التكافؤ . والثانية ، ان يكون اللونان المختلفان متميزين . وكثيرا ما يكون من الضروري القبول بامر وسط بين المتطلبين . وقد اقترحت أدلة مناسبة في الاشكال (٨ - ٢) و (٨ - ٤) و (٨ - ٥) . ويبين الشكل (٨ - ٨) بنية وتفاعلات التآين للعديد من الادلة الشائعة .

وتوجد عوامل اخرى تؤثر على تغير اللون بدرجة اقل من pK_a ، وتباين الالوان ، وتشمل درجة الحرارة ، وتركيز الالكترونيت ، ووجود مذيبات اخرى غير الماء ، ووجود جسيمات غروانية . كذلك ، يجب ان يكون واضحا ، ان اضافة كميات زائدة من الدليل تؤدي الى خطأ في المعايرة ، لان الدليل نفسه حامضي (او قاعدي) وسيستهلك مادة معايرة . ويقلل هذا الخطأ الى ادنى حد باتباع تركيز الدليل صغيرا وبالمعايرة الى اللون متطابقة . واذا احرقت معايرة التقييس ومعايرة المجهول الى نفس لون الدليل فان خطأ الدليل مهمل ، شريطة ان تكون حجومات المعايرات المستعملة متساوية . كذلك تعوض المعايرة الى نفس اللون عن الاخطاء الناتجة من التغير في لون الدليل الذي يحدث قبل ، او بعد ، نقطة التكافؤ ، مباشرة . كما ان الطريقة البديلة لمعايرة خطأ الدليل هي ان يعاير محلول يحتوي على كل شيء الا العينة المجهولة (معايرة ضابطة Blank Titration) . وبذلك ، يتعين حجم المعايرة اللازم لتغيير لون الدليل ، ويظهر من حجومات المعايرات الحقيقية .

يمكن تحسين تغير اللون بإضافة مركب ملون ثاني إلى محلول الاندليل . وعادة لا يحدث تغير في لون هذه المادة ، ولكن تحتفظ بلونها . ويستفاد من ميزة الألوان المكتملة لمحلول الادلة المختلطة . فمثلا ، الميثيل الارجواني Methyl Purple ، هو دليل مختلط ، مكون من الميثيل الاحمر (احمر - اصفر ، ٤٢ - ٦٢) وصبغة زرقاء . وعند خلطها بتغير اللون من اصفر الى اخضر عند pH أعلى من ٥٤ . كما يوجد ايضا لون رمادي متوسط في مجال pH الضيق جدا (٤٨ - ٥٤) . ويؤدي خلط الادلة الى رؤية التغير في اللون بسهولة اكثر كما يختصر مدى تغير اللون . ويستعمل هذا اندليل المختلط عموما في معايرة عينات رماد الصودا (Soda ash (Na₂CO₃) بحامض الهيدروكلوريك

كذلك ، فان خاصية التفلور او الفلورية Fluorescence (انبعاث الطاقة الضوئية بعد التشيط او الاثارة بواسطة منطقة معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي) ، هذه الخاصية حساسة لقيمة pH . ولذلك ، عندما يتغير pH للمحلول فقد يظهر التفلور ، او يكبت ، عند قيمة pH معينة . ويستعمل هذا النوع من الادلة فقط في تطبيقات خاصة او غير عادية . وحيث ان نقطة نهاية التفاعل تتضمن انبعاث او كبت الضوء المنبعث ، فليس من الضروري أن يكون المحلول شفافا . لذلك ، فان احد تطبيقات الادلة الفلورية للاحماض والقواعد ، هي باستعمالها في محاليل ملونة بشكل قوى . وبالرغم من التغير في الفلورية ، فانه يمكن ان يستعمل للتعرف على نقطة التكافؤ . وكذلك له استخدامات اكر في تطبيقات اخرى (انظر الفصل ٢١) .

الاسم الكيميائي	الاسم الشائع	مدى pH	(nm) max	نمط اللون	المحضر
2,4,6-Trinitrophenol	حمض البكريك	١٢ - ١٦	٥٤٤	عديم - أصفر	عديم - أصفر
Thymolsulphonphthalein	ثيمول الأزرق	٧.٢ - ٩.٢	٤٣٠ ، ٥٤٤	أخضر - أصفر	٤ - ٦.٠ في الماء
2,4-Dinitrophenol	٢ - نتاقي نيترو فينول	٤.٢ - ٤.٤	٤٣٦	عديم - أصفر	١ - ٢.٠ في كحول
4-Tetrabromophenolsulphonphthalein	تتروبرومينول الأزرق	٣.٠ - ٤.٢	٤٣٦	أصفر - أزرق	٤ - ٦.٠ في الماء
Dimethylaminoazobenzene -p- sulfonate	ميتيل برتقالي	٤.١ - ٤.٢	٥٢٢	أخضر - برتقالي	١ - ٢.٠ في الماء
Tetrabromo -m- cresolsulphonphthalein	تتروبرومينول الأخضر	٣.٨ - ٥.١	٦١٧ ، ٤٤٤	أصفر - أزرق	١ - ٢.٠ في الماء
Dimethylaminoazobenzene -o- carboxylic acid	ميتيل الأحمر	٤.٢ - ٤.٢	٥٣٠	أخضر - أصفر	١ - ٢.٠ في كحول
Dibromo -o- cresolsulphonphthalein	برومو كريسول الأزرق	٥.٢ - ٦.٨	٤٣٣	أخضر - برتقالي	١ - ٢.٠ في ٤.٠٪ ماء
Dibromothymolsulphonphthalein	بروموثيمول الأزرق	٦.٢ - ٦.٢	٦١٧ ، ٤٣٣	أخضر - أزرق	٤.٠٪ ماء
Phenolsulphonphthalein	فينول الأحمر	٦.٨ - ٩.٤	٤٣٣	أخضر - أزرق	٥.٠٪ ماء
o-Cresolsulphonphthalein	كريسول الأحمر	٧.٢ - ٩.٢	٥٥٨ ، ٤٣٣	أخضر - أحمر	٥.٠٪ ماء
Thymolsulphonphthalein	ثيمول الأزرق	٩.٦ - ٩.٦	٥٧٢ ، ٤٣٤	أخضر - أحمر	٥.٠٪ ماء
Di-p- dihydroxyphenylphthalide	ثيمولفثالين	٩.٢ - ٩.٢	٥٥٣	عديم - أزرق	٤ - ٦.٠ في ماء
Dihydroxyphenylphthalide	ثيمولفثالين	٩.٢ - ٩.٢	٥٥٣	عديم - أزرق	٥.٠ في ٢.٥٪ كحول
m-Nitrobenzenesulfonylurea acid	أليرازين الأصفر	١٠.٠ - ١٢.٠	٥٤٨	عديم - أزرق	١ - ٢.٠ في ١.٠٪ كحول
2,4,6- Trinitrophenolacetylauramine	نيتراين	١٢.٠ - ١٢.٠	٥٤٨	عديم - برتقالي	١ - ٢.٠ في ماء



الشكل ٨-٨ : أنواع ثلاثة تفاعلات للأحماض والقواعد ومثال لكل منها (أ) الفينولفثالين ، (ب) الجيل البرتقالي .

عند تقديم منحنيات المعايرة في هذا الجزء تم توضيح عدة نقاط ، فالنقرات الأولى أجريت لتبسيط الحسابات . وعموماً ، فإن القيم المحسوبة تكون في حدود ٥٪ من القيمة الحقيقية . أما كون هذه النقرات معقولة أم لا ، فيعتمد على قيم ثوابت الاتزان المتضمنة ، وتركيزات المواد .

تسمح هذه النقرات بحساب سريع لمنحنى المعايرة ، الذي بدوره يقترح امكانية المعايرة تجاه التحليل . فمن المنحنى ، يتم تثبيت pH لنقطة التكافؤ ، التي يجب التعرف عليها بطريقة ما . هذا بالإضافة الى ان منحنى المعايرة يوضح ظروف التميؤ ، والمحول المنظم ، وكيف تؤثر هذه الظروف على pH . كذلك ، من الممكن تقدير ثوابت الاتزان من منحنيات المعايرة .

تطبيقات

Applications

يحتوي العديد من العينات الصناعية والبيولوجية والصيدلانية والمواد الطبيعية على أحماض أو قواعد . فإذا كانت الأحماض أو القواعد في العينة قد استخلصت بالذوبان في الماء ، أو إذا كانت العينة نفسها تذوب في الماء ، فإنه يمكن تقدير محتوى الحمض أو القاعدة بالمعايرة مع معاير قياسي . والمتطلبات الأخرى لتحليل ناجح ، هي أن قوة الأحماض أو القواعد يجب أن تكون أكبر من $K_a = 10^{-4}$ أو $K_b = 10^{-4}$ على التوالي ، وأن تركيزاتها في مدى ٠.١ - ٠.٠١ م . ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ بدليل لوني ، أو بأحد الوسائل الآلية العديدة المختلفة . وكثيراً ما يكون التحليل الكمي ممكناً في مجال 10^{-3} - 10^{-4} ج ، بالجمع بين طرق مخبرية خاصة وطرق للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . والامثلة النموذجية لطرق تعيين الأحماض والقواعد هي في التنظيف الصناعي ، وإزالة الغلاء ، وإزالة الصدأ ومحاليل الخطس ، ولتقدير محتوى Na_2CO_3 في صودا الغسيل ، ومحتوى الكربونات في المعادن والخدمات ، وثاني أكسيد الكربون في الجو ، و HCO_3^- في اقراص ضد الحموضة مثل امراض الكاسيلترز Alka Seltzer ، وحمض الاسيتيك في الخل ، والصودا الكاوية (محاليل $NaOH-Na_2CO_3$) ، ومحاليل $NaHCO_3-Na_2CO_3$ و H_3PO_4 في حمض الأورثوفوسفوريك التجاري ، وحمض اليوريك واليوراكس . وتحليل البيتروجين . وعن أساس منحنيات المعايرة التي قدمت سابقاً فإن العديد من هذه التحاليل واضح . ولهذا السبب سناقش ثلاثة أنواع معينة بالتفصيل .

تعيين الكربونات والفوسفات واليورات .

تعتبر معايرات رماد الصودا (Na_2CO_3) وبيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) ، ومحاليل $Na_2CO_3-NaHCO_3$ و $NaOH$ ، بواسطة حامض قياسي معايرات صناعية هامة . ولا يوجد خيط من $NaOH-NaHCO_3$ لأن HCO_3^- حامضية بدرجة كافية لتفاعل مع $NaOH$.

والطرق المتبعة لتسعمل دليل لون ، أو تسجيل منحنى معايرة pH ، مثل المنحنيات المبينة بالاشكال (٨ - ٥) و (٨ - ٦ ب) للتعرف على نقطة نهاية التفاعل ، وفي حالة المكونات المنفردة ، يتم التعرف على نقطة نهاية تفاعل واحدة ، بينما في حالة المخاليل يجب التعرف على نقطتي نهاية تفاعل . وبالنظر الى الكميات المتكافئة في المعايرة ، وحجم المعاير اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل ، يمكن حساب النسبة المئوية للمركب . وتوضح هذه الحسابات بالمثال (٨ - ٢٣) وباجزاء الخاص بالحساب في نهاية هذا الفصل .

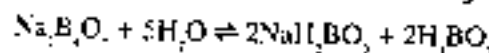
إذا سجلت منحنيات المعايرة ثبتت نقطة نهاية التفاعل من المنحنى . والأمثلة المستعملة هي الفينولفثالين ، للتعرف على نقطة النهاية الأولى والميثيل البرتقالي أو الميثيل الأحمر للتعرف على نقطة النهاية الثانية (انظر المناقشة في صفحة (١٩٢) . (كما يمكن استعمال أدلة مختلطة) . وتعمم هذه الطريقة الأساسية لمعايرة كل من محاليل Na_2CO_3 ، NaHCO_3 و NaOH ، وتحسن صحة قياس تحليل المحلول الذي بمعايرة المحلول حتى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي (كل $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$) ثم تؤخذ عينة أخرى ويضاف إليها BaCl_2 الذي يرسب كميًا CO_3^{2-} ، ثم يعاير NaOH ، بدون ترشيح ، حتى نقطة نهاية الفينولفثالين . وتعين CO_3^{2-} بالطرح .

ويمكن استخدام طريقة تستعمل BaCl_2 لمحاليل $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$. لا أن هذه الطريقة تستعمل فقط عندما تحتوي العينة على كميات كبيرة من CO_3^{2-} وكميات صغيرة من HCO_3^- .

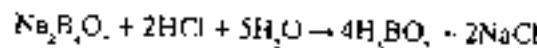
حامض الفوسفوريك وأملاحه هي ليس فقط من المركبات الصناعية الهامة ولكنها كذلك تستخدم بشكل روتيني في تحضير محاليل منظمة في المختبر . وطرق التعادل لتعيينها هي طرق مباشرة فطرق معايرة H_3PO_4 أو Na_2HPO_4 مشابهة لمعايرة الأحماض الضعيفة الأخرى ، بينما طرق معايرة الأملاح Na_2HPO_4 أو Na_3PO_4 مشابهة لمعايرة أملاح الكربونات . (لا يستعمل BaCl_2) . وتعين تكافؤ المود باختيار نقطة نهاية التفاعل (انظر الشكل ٨ - ٤) . هذا بالإضافة إلى أن محاليل H_3PO_4 وأملاحه أحماضية ومحاليل هيدروكسيد الصوديوم NaOH والأملاح القاعدية حامض H_3PO_4 يمكن معايرتها تفاضليا (انظر الشكل ٨ - ١٦) .

حامض البوريك ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$) حمض ضعيف جدا ، لا يمكن معايرته كميًا بقاعدة قياسية ، باستعمال النظم المعتادة ، للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . إلا أنه يمكن تحويله إلى مركب معقد حامضي ، بدرجة كافية لمعايرته ، بإضافة مركبات عضوية ، تحتوي على مجموعات هيدروكسيل OH^- ، مثل الجليسيرول ، أو مانتول ، أو الديكستروز . ويستعمل الفينولفثالين عادة كدليل .

ويعرف البوراكس أيضا باسم رباعي بورات الصوديوم $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Sodium tetraborate وفي محلوله يمكن اعتباره كحامض بوريك ٥٠٪ متعادل أو :

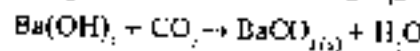


وتكون NaH_2BO_3 قاعدية بدرجة كافية لمعايرتها بحامض قياسي ، وناتج التعادل هو حامض البوريك . ويتبين قياس الكميات المتكافئة من التفاعل :



ويستعمل عادة الميثيل الأحمر أو الميثيل البرتقالي (أو دليل مختلط) للتعرف على نقطة نهاية التفاعل .
تعيين ثاني أكسيد الكربون في الجو .

لتعيين CO_2 في الجو يمرر حجم معلوم من الهواء خلال محلول قياسي بزيادة من Ba(OH)_2 .



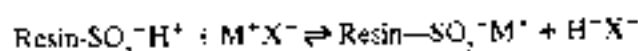
(تجري عملية تقييس بالمعايرة بواسطة HCl قياسي باستعمال دليل الفينولفثالين) . وحيث أنه يتكون BaCO_3 غير ذائب ،

تقدير الزيادة من $Ba(OH)_2$ بواسطة محلول HCl قياسي باستخدام الفينولفثالين . لذلك ، توجد كمية CO_2 في العينة بالطرح . ولما كانت العينة غائرا لذا يجب ان يؤخذ كل الحذر للتأكد من الانصاف الكامل للغاز بمحلول $Ba(OH)_2$ ، كما تتطلب طريقة التعامل مع العينة قياس درجة حرارة العينة وضغطها .

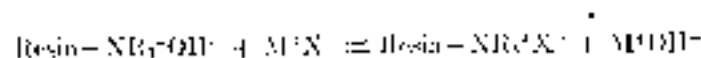
ويمكن تعيين عدة عناصر اخرى باستخدام طرق التعادل . وبعض هذه الطرق مفيد في تحليل الهواء الجوي ، بينما تستعمل الطرق الاخرى في التعيينات الميكروية . ويدون الجدول (٨ - ٩) العديد من هذه الطرق . ويجب ملاحظة انه اذا كانت الطريقة تستعمل لتحليل العناصر ، فانه يجب ان يحول العنصر الى نوع حامضي او قاعدي ، فعنلا ، الكبريت S في العينة ، يجب تحويله الى SO_3 او SO_3^{2-} قبل استخدام طريقة التعادل

تعيين محتوى الملح .

يمكن ان يعاير تركيز الملح في محلول كحامض بعد امراره خلال عمود لراتنج مبدل كاتيوني . فائنا مرور محلول الملح على الراتنج ، يتبدل ايون المعدن بأيون هيدروجين بكميات متكافئة :



او بطريقة اخرى ، يمكن امرار محلول الملح على عمود من راتنج مبدل انيوني ، وتحويله الى قاعدة ، تعابير بواسطة حامض قوي .



وتستعمل هذه الطريقة غالبا ، وخصوصا في الصناعة الصيدلانية لتعيين الملح الكلي ، املاح رباعي الكيل الامونيوم Tetraalkylammonium salts والعديد من الاملاح العضوية الاخرى مثل هيدروكلوريدات الامين Amine hydrochlorides والكبريتات ، وفوق الكلورات Perchlorates

الجدول ٨ - ٩ : غازات حامضية وقاعدية يمكن تعيينها بطرق التعادل

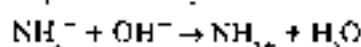
غاز	طريقة الايقاع	طريقة المعايرة
CO_2	$CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O$	تعاير الزيادة من $Ba(OH)_2$
NH_3	$NH_3(g) + HCl \rightarrow NH_4Cl$	تعاير الزيادة من HCl
SO_2	$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4(aq)$	تعاير H_2SO_4 مباشرة
HCl	$HCl(g) + Cl_2 \rightarrow HCl_3$	تعاير HCl مباشرة
SiF_4	$SiF_4(g) + H_2O \rightarrow H_2SiF_6$	تعاير H_2SiF_6

يتكون SiF_4 بتفاعل SiO_2 مع HF ، ويمكن ان يستعمل لتعيين F و Si .

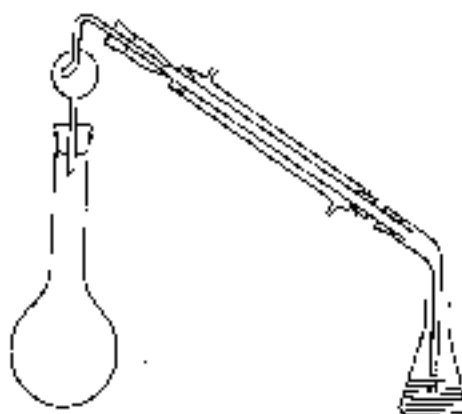
تعيين النيتروجين .

يمكن تعيين املاح الامونيوم ، واملاح النترات والنيتروجين غير العضوي والعضوي معايرة حامض وقاعدة . ويتطلب تعيين كل من هذه المواد تحويل العينة الى امونيا (نشادر) تتم معايرتها .

ونعتبر املاح الامونيوم هي الاسهل تعاملًا . ففي الطريقة المباشرة ، يعمل محلول ملح الامونيوم بمحلول هيدروكسيد صوديوم ، وتقطر الامونيا الناتجة في محلول قياسي لحامض HCl . ويبين الشكل (٨ - ٩) جهاز التقطير المستعمل لتقطير وجمع NH₃ . ثم يعاير الحامض المتبقي بمحلول NaOH قياسي (باستخدام كاشف الميثيل الاحمر او الميثيل البرتقالي) .

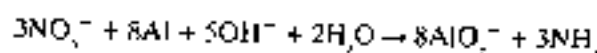


اما الطريقة غير المباشرة ، فتطلب غيبان ملح الامونيوم (عدا الكربونات والبيكربونات) مع محلول قياسي هيدروكسيد الصوديوم ، الى ان يتوقف ذر النشادر عن التصاعد . ثم يُعاير NaOH المتبقية بمحلول HCl قياسي (باستخدام الميثيل البرتقالي او الميثيل الاحمر) .



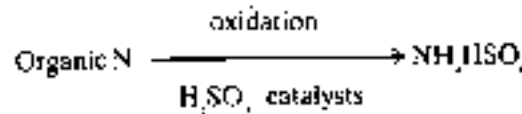
الشكل ٨-٩ . جهاز لتقطير الأمونيا .

اما املاح النترات فتُختزل الى نشادر ، بواسطة Zn, Al ، وسيكة دافرد Devarda's Alloy (٥٠ Cu ٥٠ Al) في محلول قلوي قوي .



وتقطر النشادر الناتجة من التفاعل في حامض كما وصف سابقا . كذلك يمكن تعيين املاح النيتريت بواسطة هذه الطريقة .

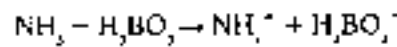
وتستخدم طريقة كيلدال Kjeldahl ، لتحديد النيتروجين في عديدات عضوية وغير عضوية ، وبشكل واسع ، في المختبرات الصناعية ، والطبية ، ومختبرات الأبحاث . ومن التحاليل النموذجية لتحديد النيتروجين في الدم ، وفي المواد البيولوجية الأخرى ، وفي الخبث ، والسماد . وفي هذه الطريقة يحول النيتروجين في العينة إلى أمونيا ، الغليان في حامض كبريتيك مركز .



يلي ذلك ، أن يعادل الحامض بعناية بواسطة محلول قلوي قوي وتقطر النشادر كما ذكر من قبل . وعملية الغليان بطيئة جدا وقد اقترحت عدة تطويرات مختلفة للأسراع فيها ، مثل إضافة كبريتات ليوناسيوم التي ترفع درجة الغليان ويمكن استعمال حوافر مثل Hg أو HgO أو CuSO₄ ، أو Se ، أو محاليل Se-H₂SO₄ . ولا يتطلب تحديد النيتروجين في البروتينات ، والأمينات ، والأميدات حوافر خاصة . ولكن نعين مركبات النيترو ، والازو ، والهيدرازو ، والسيانو يتطلب عادة تطوير الطريقة

والتطوير المفيد لطريقة التقطير هو أن تقطر النشادر في محلول مشبع تقريبا لحامض البوريك بدلا من التقطير في

HCl .



يعاير H_2BO_3^- المتكون بمحلول HCl لينتج H_3BO_3 . وعند نقطة التكافؤ لهذه المعايرة سيحتوي المحلول H_3BO_3 و NH_4Cl . فمن الضروري استعمال دليل يتغير لونه في مجال pH (٥ - ٦) . ويعتبر البروموكريزول الأخضر أو الدليل المختلط بروموكريزول أخضر - ميثيل أحمر أدلة مفضلة . والميزة الرئيسية هي أن المطلوب محلول قياسي واحد (HCl) . والتركيب الدقيق لحامض البوريك ليس مطلوباً ، إلا أن المعايرة الفعالة للدليل تعتبر ضرورية .

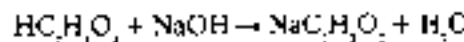
الحسابات

Calculations

سبق وصف العلاقات الكمية الأساسية اللازمة للحسابات في الكيمياء التحليلية في الفصل الثالث . ونطبق هذه المبادئ على تحاليل التعادل الحجمية في الأمثلة الخمسة التالية .

المثال (٨ - ٩) .

الحل هو محلول مائي لحامض الأسيتيك الذي ينتج بالتخمير . أخذت ٢٥.٠٠ مل من عينة من الخل ، وخففت ، وعوّرت بواسطة ٣٦.٧٥ مل من ٢٥.٥٠ ص NaOH حتى نقطة نهاية الفينولفثالين . احسب عدد جرامات حامض الأسيتيك في ١٠٠ مل من الخل .



$$\text{مل} \times \text{ص} = \text{مل} \times \text{ص}$$

$$25.00 \text{ مل} \times \text{ص} = 39.75 \text{ مل} \times 0.2550 \text{ ص}$$

$$0.3239 \text{ ص} = 0.3239 \text{ مل مول / مل}$$

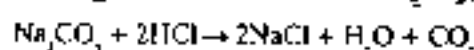
$$0.3239 \text{ مل مول / مل} \times 0.6015 \text{ جم / مل مول} = 0.1949 \text{ جم / مل}$$

$$0.1949 \text{ جم / مل} \times 100 = 19.49 \text{ جم } HCl / 100 \text{ مل}$$

المثال (٨ - ٢٠) .

عينة من رماد الصودا (Na_2CO_3) وزن ١٩٩٦ جم تمت معايرتها حتى نقطة نهاية الميثيل البرتقالي باستخدام HCl . وعند تقيس المعاير بمعايرة Na_2CO_3 نقية (١٤٢٥ جم) ، تفاعل مع (٢٤٣٠ مل) HCl لنفس نقطة نهاية التفاعل ، احسب نسبة CO_2 في العينة .

حيث ان نقطة النهاية بالميثيل البرتقالي قد استعملت ، فإن التفاعل هو :



وبالنسبة المولية للتفاعل هي ٢ / ١ .

وزن كربونات الصوديوم ، حجم = مل × ص

$$1425 \text{ جم} = 2430 \text{ مل} \times \text{ص} \left(\frac{\text{مل مول}}{\text{مل}} \right) \times \frac{1}{2} \times 0.6015 \text{ جم / مل مول}$$

$$\text{ص} = 0.1107 \text{ ص}$$

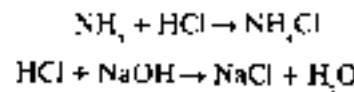
$$\frac{\text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times CO_2}{\text{وزن العينة}} = \% CO_2$$

$$\frac{1996 \text{ جم} \times 0.1107 \text{ مل مول / مل} \times \frac{1}{2} \times 44.01 \text{ جم / مل مول} \times 100}{1196 \text{ جم}} = \% CO_2$$

$$86.46\%$$

المثال (٨ - ٢١) .

عينة من الحليب ترك ٤٧٥٠ جم سم غليانها مع H_2SO_4 وحافز محولاً البروتين الى املاح امونيوم . اضيفت زيادة من NaOH بعناية وفُطِر انشادر في ٢٥٠٠ مل من HCl . وقد تطلب اخامض المتبقي ١٣ر١٢ مل من ٠٠٧٨٩١ ص NaOH لتسعييرة فاذا احتاجت ٢٥٠٠ مل من نفس محلول HCl الى ١٥٨٣ مل من NaOH لتعايرتها تماماً ، احسب % N في العينة .



وبالنسبة المولية لكل من التفاعلين هي ١ : ١ . لذلك ،

$$\begin{aligned} \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{ص HCl} \times \text{مل HCl} &= \text{ص NaOH} \times \text{مل NaOH} \\ ١/١ \times \text{ص HCl} \times ٢٥٠٠ &= ٠٠٧٨٩١ \times ١٥٨٣ \\ \text{ص HCl} &= ٠٠٤٩٩٨ \end{aligned}$$

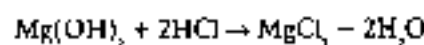
$$\frac{(\text{مل} \times \text{ص} - \text{مل} \times \text{ص}) \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة}} = N \%$$

$$\begin{aligned} \frac{(٠٠٧٨٩١ \times ١٣ر١٢ - ٠٠٤٩٩٨ \times ٢٥٠٠) \times ١/١ \times ١٠٠}{\text{٤٧٥٠ جم}} &= N \% \\ &= ٦٣١٨ \end{aligned}$$

المثال (٨ - ٢٢) .

عينة من حليب المغنيسيا (معلق من $Mg(OH)_2$) ترك ٩٣٢٢ ص جم احتاجت الى ٣٦٨٥ مل من ٠٠١٥١١ ص HCl لتعادلتها تماماً . احسب النسبة المئوية لأوكسيد المغنسيوم MgO في العينة .

التفاعل هو



والنسبة المولية للتفاعل ٢ : ١

$$\frac{\text{ملي} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{HCl} \quad \text{HCl}} \times 100 = \text{MgO} \%$$

وزن العينة

$$\frac{36.85 \text{ ملي} \times 15.11 \text{ ملي} \times \frac{1}{4} \times 100}{93.22 \text{ حجم}} = \text{MgO} \%$$

$$= 14.03 \%$$

المثال (٨ - ٢٣) .

اذيب ٢٧٤٤ رجم من خليط يحتوي على NaOH و Na₂CO₃ ، وصادة خاملة وعوير بواسطة ١٠٤٢ ر-ص HCl . فاذا احتاجت الى ٣٤٩٩ مل من الحامض للوصول الى نقطة نهاية التفاعل باستخدام دليل الفينولفثالين و ٧١٢ مل اضافية للوصول الى نقطة النهاية باستخدام دليل الميثيل البرتقالي ، احسب النسبة المئوية لكل من NaOH و Na₂CO₃ في العينة .

التفاعلات هي :

1. NaOH + HCl → NaCl + H₂O (phenolphthalein)
2. Na₂CO₃ + HCl → NaHCO₃ + H₂O + NaCl (phenolphthalein)
3. NaHCO₃ + HCl → NaCl + CO₂ + H₂O (Methyl orange)

يذل الحجم من نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي على كمية NaHCO₃ ، وهذه الكمية على اساس النسبة المولية تساوي كمية Na₂CO₃ الموجودة اصلا . ونحسب الاشارة الى ان Na₂CO₃ قد حولت الى ما يكافئها من NaHCO₃ انظر التفاعل الثاني . فان التفاعل بنسبة ١ : ١ وتكون

$$\frac{\text{ملي} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{HCl} \quad \text{HCl}} \times 100 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \%$$

وزن العينة

$$\frac{712 \text{ ملي} \times 10.42 \text{ ملي} \times \frac{1}{1} \times 100}{2744 \text{ حجم}} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \%$$

$$= 28.66 \%$$

ولان ٧١٢ مل من الحامض قد استنزمت للتفاعل ٣ فان ٧١٢ مل يجب ايضا ان تلزم للتفاعل ٢ لذلك ، كمية الحامض اللازم لمعادل NaOH تعطى بالعلاقة :

- ١ - ميز بين احمض وقواعد ارهينيوس Arrhenius وبرونستد - لوري Bronsted - Lowry
- ٢ - اذكر الاحماض القوية للقواعد : HCO_3^- ، F^- ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ، H_2O ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، وجلبسج $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H})$ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- ٣ - اذكر القواعد القوية للاحمض : H_2O ، HNO_2 ، H_3PO_4 ، H_3PO_3 ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، H_2CO_3 ، HCO_3^-
- ٤ - رتب القواعد في السؤال ٢ ترتيبا تصاعديا بالنسبة للقوة القاعدية .
- ٥ - رتب الاحماض في السؤال ٣ ترتيبا تصاعديا بالنسبة للقوة الحامضية .
- ٦ - دون العديد من الاحماض القوية والقواعد القوية .
- ٧ - دون العديد من المواد الامفوتيرية .
- ٨ - ماهي خاصية التسوية Leveling property
- ٩ - بين ان $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
- ١٠ - ماذا تعني قيمة pH سالبة ؟
- ١١ - لماذا يكون عمليا اكثر ان يرسم pH بدلا من H_3O^+ عند الحجم للمعاير ؟
- ١٢ - ما المقصود بالتفاعلات التي يصحبها تبرئ ذاتي Autoprotolysis ؟
- ١٣ - اكتب المعادلات التي تبين تأين المواد التالية في الماء : H_2SO_3 ، HNO_2 ، CO_2 ، $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، PO_4^{3-} ، NH_4^+ ، and CH_3NH_3^+ .
- ١٤ - ما الفرق بين محلول خاضع مركز ومحلول حامض قوي ؟
- ١٥ - ما هو التبرؤ ؟
- ١٦ - بين ما اذا كانت محاليل المواد التالية حامضية ، او قاعدية ، او متعادلة : NaCl ، Na_2SO_4 ، NaCN ، NH_4NO_3 ، Na_2CO_3 ، NH_4ClO_4 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ ، NaHC_2O_4 .
- ١٧ - ما الفرق بين المنظم وسعة المنظم ؟
- ١٨ - اذكر المكونات اللازمة لتحضير محلول منظم له pH حوالي ٩ ؟
- ١٩ - ماهو الاستعمال الخاص لمعادلة هندرسون - هارسلالك ؟
- ٢٠ - بين ان المعادلة (٢٧-٨) مساوية للمعادلة $\text{pH} = \frac{1}{n} \text{p}K_a + \frac{1}{n} \log \frac{C}{C - K_a}$
- ٢١ - بين ان المعادلة (٣٠-٨) مساوية للمعادلة $\text{pH} = \frac{1}{n} \text{p}K_a + \frac{1}{n} \log \frac{C}{C - K_a}$
- ٢٢ - ماذا يستعمل حامض قوي او قاعدة قوية عادة كمحلول معايرة ؟
- ٢٣ - لماذا لا يستعمل حامض النيتريك عادة كحامض قوي معاير ؟
- ٢٤ - اشرح لماذا تكون مادة Na_3PO_4 مفيدة لتحضير المحاليل المنظمة .
- ٢٥ - تباينا اذا كان تركيز ايون الهيدروجين وقيمة pH تزداد ، او تنقص او تبقى ثابتة فيما يلي :
 - أ - عند اضافة ٥٠ مل من الماء الى ٥٠ مل من ٠.١ ص NH_3 .
 - ب - عند اضافة ٥٠ مل من الماء الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - ج - عند اضافة ٥٠ مل من ٠.١ ص NaCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - د - عند اضافة ١ جم من NaCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - هـ - عند اضافة ١ جم من NaHCO_3 الى ٥٠ مل من ٠.١ ص Na_2CO_3 .
 - و - عند اضافة ١٠ مل من ٠.١ ص HCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص HClO_4 .
 - ز - عند امرار فقائح من CO_2 خلال ١٠٠ مل من ٠.١ ص NaOH .
 - ح - عند اضافة ١ جم من NaF الى ٢٥ مل من ٠.١ ص HF .
 - ط - عند اضافة ١ جم من NaOH الى ٢٥ مل من ٠.١ ص NaHCO_3 .

- ي - عند إضافة ١ جم من NH_4Cl إلى ٢٥ مل من ٢٪ NH_3 .
 ك - عند مرور غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٪ Na_2HPO_4 .
 ل - عند مرور غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٪ NaH_2PO_4 .
 م - عند مرور غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٪ H_3PO_4 .
 ٢٦ - ما الذي توقع ان تلاحظه ؟ انكسار واحد في منحنى pH ، أو انكساران ... الخ ؟ وذلك في المعايرات التالية : كذلك ، سجل ترتيب المعايرة للمخاليط .

- أ - $\text{HCl} - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 ب - $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ز - $\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{NH}_3$
 ج - $\text{HF} - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ح - $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 د - $\text{NaOH} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ ط - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 هـ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ ي - Pyridine hydrochloride - aniline hydrochloride

- ٢٧ - اشرح كيفية عمل الدليل في تفاعل حامض مع قاعدة .
 ٢٨ - ماذا يجب ابقاء تركيز الدليل منخفضا ؟
 ٢٩ - ما التأثيرات التي تلاحظ في المعايرات اذا استعمل ماء مقطر يحتوي على CO_2 مذاب لتحضير العاير HCl أو العاير NaOH ؟
 ٣٠ - اشرح لماذا يعتبر الفينولفثالين كاشفا جيدا لمعايرة HCl بمحلول NaOH وليس لمعايرة NaOH بمحلول HCl .
 ٣١ - لماذا لا يعتبر عطلا ان يعاير الحمض او قواعد ضعيفة جدا باستعمال اقل لون لتعيين نقطة التكافؤ .

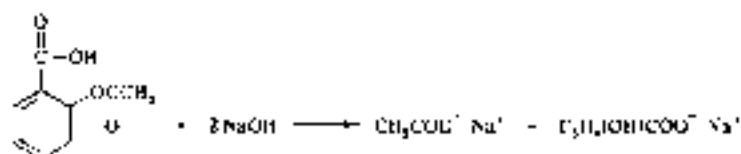
مسائل

- ١ - احسب pH للمحاليل التالية .
 أ - ١.٩٤ × ١٠^{-١٠} م HCl
 ب - ٦.٩١ × ١٠^{-١٠} م NaOH
 ج - ١.٩٠ × ١٠^{-١٠} م H_2SO_4
 د - ٢.٠ × ١٠^{-١٠} م NaCl
 هـ - ٢.٠ م HCl
 و - ١.٠ × ١٠^{-١٠} م HCl
 ٢ - احسب pH للمحاليل التالية :
 أ* - ١.٥٠ م $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
 ب* - ٢.٠ م HF
 ج - ٠.٦٥ م Pyridine
 د - ٠.١ م حامض لاكتيك Lactic
 هـ - ٠.١ م $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}$
 و - ٠.١ م $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 ٣ - احسب pH للمحاليل التالية :
 أ - ١.٠ م من ٤.٦ × ١٠^{-١٠} م HCl
 ب* - خليط من ١.٠ م HNO_3 و ١.٠ م من الماء ، و ٤.٥ م من ٠.٥ م HCl .
 ج - خليط من ٢.٥ م من الماء ، و ٦.٠ م من ٠.١ م $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و ٢.٥ م من ٠.١ م NaCl .
 د - خليط من ٤.٠ م من ٠.٥ م بيريدين و ٢.٠ م من الماء .
 ٤ - احسب قيمة pH للمحاليل التالية :
 أ* - ١.٥ م من $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في ١.٠ م .
 ب - ٠.٥ م NH_4Cl .
 ج - ٠.١ م هيدروكلوريد ايثانول أمين $\text{Ethanolamine hydrochloride}$
 هـ - ٢.٠ م فورمات صوديوم .
 و - ٧.٥ م $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 ز - ٩.٦١ م من NH_4Cl في ٢.٥ م .

* اجابات الاسئلة النحيرة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب

- ٥٥ - محلول فينول ١٠٠ ص يكون ٠.٥٪ مثابنا عند ٢٥ م. ماهي قيمة pK_a للحمض ؟
- ٥٦ - ما تركيز حامض النيكوتينيك Nicotinic الذي قيمة pH له تساوي ٤ ؟
- ٥٧ - عينة نقيّة لحامض ضعيف مجهول احادي البروتون تزن ٨١٥٠ جم اذيت في الماء وحويرت بمحلول ١١٠٠ ص $NaOH$. تم الوصول الى نقطة التكافؤ عند ٢٤.٦٠ مل و $pH = ٨.٠$ عندما اضيف ١١٠٠ مل من القاعدة . احسب pK_a للحمض الضعيف .
- ٥٨ - احسب pH لمحلول ناتج عن ذابة ١٠٠ جم من $NaC_2H_3O_2$ و ١٠٠ جم من $H_2C_2H_3O_2$ في ١٠٠ مل من المحلول .
- ٥٩ - احسب pH المحلول محضر باذابة ١٥٠ مول من NH_3 و ١٠٠ مول من NH_4Cl في لتر من المحلول .
- ٦٠ - ما النسبة المولية التي يجب ان يخلط بها حامض الفرميك ونورمات الصوديوم للحصول على محلول متعادل $pH = ٤.٣٥$.
- ٦١ - ما قيمة pH لمحلول محضر بخلط ٤٥٠ مل من ١٥٠ ص NH_3 و ٦٠٠ مل من ١٠٠ ص NH_4Cl .
- ٦٢ - كم جراما من $NaC_2H_3O_2$ يجب اضافتها الى ٢٠٠ مل من محلول ١٠٠ ص $H_2C_2H_3O_2$ لتعطي محلولاً متعادلاً $pH = ٤.١٠$ ؟ (افترض ان التغيرات في الحجم مهملة) .
- ٦٣ - احسب النسبة المولية لمادة ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) اميسوميثان THAM وملحها افيديروكلوريد الذي يعطي محلولاً له $pH = ٦.٤٥$.
- ٦٤ - احسب pH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من ٤٠ ص حامض لكتيك و ٢٥٠ مل من محلول ١٥ ص لكتات الصوديوم .
- ٦٥ - احسب pH للمحاليل التالية (افترض ان التغيرات في الحجم تجمع) :
- ٦٥ أ - محلول ناتج من خلط ٢٥٠ مل ١٢٥ ص $NaOH$ مع ٤١٥ ص HCl .
- ٦٥ ب - محلول ناتج من خلط ١٤٢ مل من ١٠٠ ص H_2SO_4 مع ١٠٠ مل ماء ، مع ١٥٠ مل من ١١٠ ص HCl ، مع ٢٥٠ مل من ١٢٠ ص HCl مع ٢٥٠ مل من ١٢٠ ص $NaOH$.
- ٦٥ ج - محلول ناتج من اضافة ١٢٥ جم $NaOH$ الى ١٥٠ مل من ١٤٠ ص $H_2C_2H_3O_2$.
- ٦٥ د - محلول ناتج من خلط ١٠٠ مل من ١٣٥ ص HCl مع ٢٠٠ مل من ١١٠ ص NH_3 .
- ٦٥ هـ - محلول ناتج من خلط ٢٠٠ مل من ١٥٠ ص $NaOH$ مع ٣٠٠ مل من ١٠٠ ص حامض لكتيك .
- ٦٦ - احسب قيمة pH في معايرة ٦٠٠ مل من ٥٠ ص HCl مع ٧٥٠ ص $NaOH$ وذلك عند : صفراً ، ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ٦٧ - احسب قيمة pH لمعايرة ٤٠ مل من ١٥٠ ص حامض الباربيتوريك Barbituric acid ($K_a = ٩.٩ \times 10^{-٥}$) مع ٢٠٠ ص $NaOH$ وذلك عند : صفراً ، ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ٦٨ - حامض التيكوتينيك ($K_a = ١.٤ \times 10^{-٥}$) . احسب منحنى المعايرة لهذا الحامض اذا استعملت $NaOH$ كمادة معايرة ؟
- ٦٩ - احسب قيمة pH لمعايرة ٥٠٠ مل من ١٠٠ ص (THAM) مع ٢٠٠ ص HCl وذلك عند : صفراً ، ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ٢٠٠ - احسب قيمة الـ pH لمحلول ٥٠ ص H_3PO_4 .
- ٢١٠ - احسب عدد جرامات $NaOH$ التي يلزم اضافتها الى لتر واحد من محلول ١٠٠ ص H_3PO_4 لتكوين $pH = ٤.٣٥$.
- ٢٢ - احسب عدد جرامات H_3PO_4 و NaH_2PO_4 في لتر واحد من محلول له $pH = ٤.٢٢$.
- ٢٣ - احسب النسبة المولية لمادة NaH_2PO_4 الى Na_2HPO_4 في محلول له $pH = ٦.٥$.
- ٢٤ - ما قيمة pH لمحلول يحتوي على ١٠ جم / لتر Na_2CO_3 و ١٠ جم / لتر $NaHCO_3$.
- ٢٥ - ما قيمة pH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من ١٥٠ ص Na_2CO_3 مع ٣٠٠ مل من ١٥٠ ص HCl او مع ٤٠٠ مل من ١٥٠ ص HCl ؟
- ٢٦ - اذا كانت pH لنديم الشرياني ٧.١٦ وتغير الى ٧.٣٧ ، احسب التغير الذي يحدث في نسبة HCO_3^-/H_2CO_3 .
- ٢٧ - اذا كانت pH لنديم الشرياني ٧.٤١ وتركيز $HCO_3^- = ٢٤٠$ رجم / لتر ، احسب حمضية H_2CO_3 .
- ٢٨ - في مصلى ادم يكون $P_{CO_2} = ٣٨$ مم زئبق و $[HCO_3^-] = ٢٥$ رجم / لتر . احسب pH للمحلول .
- ٢٩ - ابتلع مريض ١٠ جم من NH_4Cl وبعد ساعة كانت pH لدمه تساوي ٧.٣٥ . احسب النسبة المولية HCO_3^-/H_2CO_3 في دمه .
- ٣٠ - محلول لكتات الصوديوم متساوي القوة عند $pH = ٧.٤٠$ يعطي عادة في الوريد لمكافحة Metabolic acidosis . كم مليلتراً من حامض اللاكتات المركز (٨٥٪ بالوزن ، كثافته ١.٢٠) وكم جراماً من $NaOH$ تلزم لتحييد ٢ لتر من المحلول ؟
- ٣١ - احسب قيمة pH لمحلول $Mg(OH)_2$ مشبع على اتصال بـ $Mg(OH)_2$ صلب ؟

٣٧. احسب pH لمحلول $Mg(OH)_2$ مشبع يحتوي على 0.10 ص. $MgCl_2$.
٣٨. اخذت عينة 0.100 مل من محلول $Ca(OH)_2$ مشبع على اتصال بـ $Ca(OH)_2$ صلب واحتاجت الى 12.93 مل من محلول 0.07500 ص. HCl احسب K_{sp} لمادة $Ca(OH)_2$.
٣٩. عينة مقدارها 0.252 جم من ثلاث ليوناسيوم الهامضية استلزمت 24.11 مل من $NaOH$ للتعاادل. احسب صيغة المحلول المعيار (NaOH).
٤٠. عينة من Na_2CO_3 مقدارها 0.1314 جم ودرجة نقاوتها 99.5% احتاجت حجم مقداره 23.21 مل من HCl للوصول الى نقطة تعادل الميثيل البرتقالي احسب صيغة المحلول المعيار.
٤١. اذيب 0.1414 جم من عينة المادة القياسية الاولى حمض السلفاميك Sulfamic acid وقتت معايرتها مع 31.25 مل من $NaOH$. ما هي صيغة القاعدة؟
٤٢. عينة من حامض مجهول احادي البروتون وزن 0.165 جم اذبتها تحت معايرتها باضافة 28.25 مل من محلول 0.9911 ص. $NaOH$ احسب % H في العينة.
٤٣. محلول 0.100 ص. HCl له $pH = 1.0$ بين محلول 0.100 ص. $H_2C_2O_4$ له $pH = 2.88$. ما هو حجم 0.1225 ص. $NaOH$ اللازم لمعايرة 0.050 مل من كل من الحامضين حتى نقطة نهاية التفاعل؟ اشرح اجابتك.
٤٤. عينة من حامض الاكساليك النقي ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) وزن 0.1950 جم احتاجت الى 25.12 مل من KOH للتعاادل الخام. احسب صيغة المعيار. واذا استلزم مجهول من الاكسالات وزن 0.915 جم 0.2650 مل احسب النسبة المئوية لـ $H_2C_2O_4$ في العينة.
٤٥. عينة وزن 0.2905 جم وتحتوي على Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ ومادة خاملة، عيرت بواسطة 0.1146 ص. HCl . فاذا احتاجت المعايرة الى 22.15 مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين و 46.34 مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي احسب النسبة المئوية لـ Na_2CO_3 والنسبة المئوية لـ $NaHCO_3$ في العينة.
٤٦. عينتان كل منها 0.5000 من اختلاص محلول يحتوي على H_2SO_4 و H_3PO_4 وقت معايرتها بواسطة 0.1000 ص. $NaOH$ احتاجت الاولى الى 26.15 مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل الازرق، بينما احتاجت الثانية الى 36.03 مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين. احسب عدد جرامات كل حمض في 50 مل من المحلول.
٤٧. اذيت عينة وزن 0.690 جم من $NaOH$ و Na_2CO_3 ومادة خاملة واحتاجت الى 33.01 مل من HCl للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين. ثم اضيف الميثيل البرتقالي بعد ذلك فاحتاجت الى 7.25 مل اخرى من حامض HCl للوصول الى نقطة نهاية الميثيل البرتقالي فاذا كان HCl 0.2395 ص. احسب % $NaOH$ و Na_2CO_3 في العينة.
٤٨. منح من املاح الامونيوم وزنه 0.1151 جم تم تسخينه مع محلول $NaOH$ ثم تم الايقاع بغاز NH_3 المتصاعد بواسطة 0.0750 مل من 0.3511 ص. HCl . ثم احتاجت الريادة من الحامض الى 1.15 مل من 0.1000 ص. $NaOH$ احسب % NH_4^+ في العينة.
٤٩. عين النيتروجين في عينة من البروتين (0.2318 جم) بطريقة كيلدال قطرت الامونيا في 0.100 مل من HCl وتطلب الحامض المتبقى 0.115 مل من 0.1200 ص. $NaOH$. فاذا احتاجت 0.100 مل من HCl الى 0.112 مل من $NaOH$ احسب النسبة المئوية للنيتروجين في العينة.
٥٠. عيرت عينة من الحليب وزنها 4.752 جم بطريقة كيلدال. تم تقطير الامونيا في 0.100 مل من H_2SO_4 وتطلب الحامض المتبقى 18.98 مل من 0.1000 ص. $NaOH$ فاذا احتاجت 0.100 مل من H_2SO_4 الى 22.17 مل من $NaOH$ احسب النسبة المئوية للنيتروجين في العينة.
٥١. عينة من ملح نترات الصوديوم شيلي ($NaNO_3$ المتكون طبيعيًا) سحنت مع شبكة ديفارداز وأوقع بغاز NH_3 في 0.100 مل من HCl وتطلب الحامض المتبقى 14.45 مل من 0.1283 ص. $NaOH$. فاذا تمت معادلة 0.0250 مل من HCl باستخدام 0.1127 مل من نفس $NaOH$ وكانت العينة وزن 0.4489 جم احسب % $NaOH$ في العينة.
٥٢. يستعمل حامض الاكساليك بشكل واسع في الخضر التحليل وفي الصناعة وفي التطبيقات البيطرية. فاذا اخذت عينة من حامض الاكساليك وزن 0.2145 جم وتطلبت 23.87 مل من 0.1000 ص. $NaOH$ للتعاادل الكامل احسب النسبة المئوية للنقاوة بعرض ان حامض الاكساليك يحتوي على جزئين ماء تبلور.
٥٣. مررت عينة من هواء للذئ بعدل تنفق مضبوط وعند درجة حرارة معينين خلال محلول يحتوي على 0.100 مل من 0.2040 ص. $Ba(OH)_2$. وبعد ترسيب $BaCO_3$ عيرت الزيادة من $Ba(OH)_2$ باضافة 0.2515 مل من 0.3311 ص. HCl . فاذا كانت عينة الهواء الكلية 0.1245 كغ احسب الاجزاء في المليون من CO_2 (مل CO_2 / ١٠٠ مل هواء). وكثافة CO_2 (تحت ظروف الجمع) هي 1.9799 جم / لتر.
٥٤. يمكن تعيين الامبرين (حامض الامينو ساليسيليك) بتمويه في كمية رتبة معلومة من قاعدة (الغلوان لمدة ١٠ دقائق) ثم معايرة لقاعدة المتبقية بحامض.



فإذا كان وزن العينة ٢٧٤٥ رجم يستعمل ٥٠ رمل من محلول ١٠٠ ر ص NaOH ويلزم ١١ ر ٠٣ مل من محلول ٢١٠٠ ر ص HCl لمعايرة الزيادة من القاعدة (يستعمل الفينول الأحمر كدليل عادة) ، احسب النسبة المئوية نقاوة العينة . ناقش التداخلات إذا كانت هذه الطريقة تستعمل لتعيين الأسبرين المحتوي على منسحات صيدلانية .

٥٠ - يمتص الأسبرين (حامض الأسيتيل ساليسيليك ، $\text{K}_2 = 3.16 \times 10^{-4}$) من المعدة في شكل الحامض القرين . انقرص (٥ وحدات) تعطي ٣٢٥٠ رجم أسبرين . فإذا ذوب قرصان في ١٠٠ مل ماء ، احسب وزن الأسبرين الموجود في شكل الحامض القرين . وإذا كانت pH للمحلول = ١٦ احسب وزن الأسبرين الموجود في شكل الحامض القرين . ناقش معنى هذه الحسابات بالنسبة لتوفر الأسبرين في المعدة .

الفصل التاسع

معايرات الأحماض والقواعد في وسط لامائي

Nonaqueous Acid - Base Titrations

Scope مجال المعايرات

من المعتاد أن تكون تفاعلات التبادل العضوية سريعة وكمية Quantitative ، وعليه فليس من الغريب أن تكون هذه التفاعلات أساساً لكثير من الطرق المستخدمة لتعيين المواد العضوية كميًا . ومن الممكن أن تتم تفاعلات التبادل العضوية هذه بالمعايرة المباشرة ، حيث تكون المادة العضوية حامضاً أو قاعدة وتعاير بمحلول قياسي لقاعدة أو حامض على التوالي . ومن ناحية أخرى فمن الممكن أن تُعاير المادة العضوية المراد تعيينها بطريقة غير مباشرة بحيث يُظهر أحد نواتج التفاعل أو أحد التفاعلات التي تُستهلك أثناء التفاعل خواصاً حامضية أو قاعدية .

ويبين الجدول (٩ - ١) عدداً من المجموعات الوظيفية Functional Groups التي تُظهر خواصاً حامضية أو قاعدية . وبجانب ذلك فهناك مجموعات أخرى (لم تذكر في هذا الجدول) تُظهر هذه الخواص ولكن في حالات خاصة يتحكم فيها كل من ، نوع المذيب ، أو المجموعة المستبدلة ، أو أي تغيير في الملامح التركيبية للجزيء .

الجدول ٩ - ١ : المركبات الحامضية والقاعدية التي يمكن معايرتها *

الأحماض	القواعد
acids كاربوكسيلية أليفاتية aliphatic carboxylic acids	أمينات أليفاتية aliphatic amines
acids كاربوكسيلية أروماتية aromatic carboxylic acids	أمينات أروماتية aromatic amines
phenols فينولات	الكوكسيدات alkoxides
enols إنولات	هيدروكسيدات quaternary ammonium hydroxides
imides إמידات	أمونيوم رباعية
thioureas ثيورييا	متعددات الأمين polyamines
sulfonamides سلفوناميدات	(بولي أمين)
sulfonic acids أحماض سلفونيك	أشباه القلويدات alkaloids

أحماض فوسفونيك phosphonic acids	أحماض أمينية amino-acids
أحماض أرسونيك arsonic acids	انتي هيستامين anti-histamines
ثيوفينولات thiophenols	زانثات xanthates
بازيتسوات barbituates	فيتوثيازينات phenothiazines
هايدانتونيات hydantones	قواعد شيف shift bases
بعض الأملاح certain salts	هيدرازيدات hydrazides
أحماض غير عضوية inorganic acids	أميدات amides
	ثيوأميدات thioamides
	أكسيد N أو P أو S-N-, P-, or S-

بعض الأملاح قواعد غير عضوية

✦ تعتمد المعايير الساجحة (خاصة للأحماض والقواعد الضعيفة) على اختيار المذيب المناسب

والسؤال الآن هو : ما الغرض من عدم استعمال الماء (وهو مذيب رخيص ومتوافر ، وكل من التآين والانزان فيه مفهومان بوضوح) واستعمال مذيبات لا مائية بدلا من الماء ، علما بأننا أكثر كثافة وسافة وخا روائح غير مقبولة أحيانا ؟ هناك أسباب ثلاثة لهذا الاختيار هذا ، تكون الأجوبة على السؤال ، وهي :

- ١ - كثير من المركبات العضوية لا تذوب في الماء ،
- ٢ - لا يمكن معايرة الأحماض والقواعد الضعيفة جداً (التي لها قيم pK_a أقل من ١٠-٧) كمية في وسط مائي ،
- ٣ - إن أقوى الأحماض والقواعد في الماء هي أيونات هيدروبيوم والهيدروكسيد على التوالي . ونجدد الإشارة هنا الى صعوبة اشتقاق تعابير كمية نصف الانزان في المحاليل اللامائية ، وتعتمد هذه إحدى العقبات التي تحدت استخدامها معايير الأحماض والقواعد في وسط لامائي .

المذيبات Solvents

يتحكم في عمليات التحليل في الوسط اللامائي كل من : قوة الحمض أو القاعدة في المذيب ، والخواص الحمضية أو القاعدية للمذيب ، وثابت العزل dielectric constant للمذيب أيضا . وعليه ، فإن أحد الطرق لتصنيف المذيبات المستخدمة في المعايرات اللامائية هي خصائصها الحمضية أو القاعدية . وقد صنفت على هذا الأساس إلى مجموعتين رئيسيتين : المذيبات الأمفبروتونية amphiprotic solvents ، وهي التي تظهر كلا الخواص الحمضية والقاعدية ، والمذيبات اللابروتونية aprotic solvents وهي التي لا تظهر أي من الخواص الحمضية أو القاعدية ، وتسمى

ايضا المذيبات الخاملة inert solvents . وتنقسم المذيبات الأملبروتونية إلى مجموعتين ، إحداهما لها خواص الأحماض القوية وتسمى مُولدة البروتونات protogenic ، والأخرى لها خواص القواعد القوية أي مستقبلية البروتونات protophilic . وفي الوقت نفسه فإن لكل من هاتين المجموعتين قابلية لأظهار بعض خواص المجموعة الأخرى ، فذات الخواص القاعدية تُظهر خواصاً حامضية ضعيفة ، وذات الخواص الحامضية تُظهر خواصاً قاعدية ضعيفة .

ويُبين الجدول (٩ - ٢) بعضاً من المذيبات الشائعة ، ولقد أعطي في هذا الجدول القيم المعروفة لثابت العزل ، وثابت التبرتن الذاتي autoprotolysis constant .

يُلاحظ أن بعض المذيبات ذات الخواص القاعدية مثل البيريدين والايثرات والكينونات والامترات قد أدرجت تحت مجموعة المذيبات اللابروتونية ، وذلك لأنها لا تُظهر خواصاً ، أو أن خواصها الحامضية لا يمكن تمييزها تحت الظروف العادية . وبالمثل ، فإن بيروميتان ، نيتروميان ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد ، هي مذيبات ذات خواص حامضية ضعيفة ، ولا تُظهر أي خواص قاعدية . كذلك ، فإن الخواص الحامضية أو القاعدية للمذيبات المذكورة تكون أضعف بكثير من تلك التي تُظهرها المذيبات ، مولدة أو مستقبلية البروتونات .

وتعد طريقة التصنيف هذه أسهل الطرق المعروفة ، مع أن التمييز بين الأصناف المختلفة لا يكون دائماً واضحاً ، فمن المشكوك فيه مثلاً ، القول بأن هناك مذيبات ليس لها خواص حامضية أو قاعدية على الإطلاق ، إذ لربما كانت تُظهر تأيناً ذاتياً self ionization ضعيفاً جداً ، بحيث لا يمكن الكشف عنه بالطرق المعروفة . هذا ، وفي طريقة أخرى ، يمكن أن تُصنّف مجموعة المذيبات اللابروتونية إلى أنواع قاعدية ، وحامضية ، ومتعادلة ، كما هو الحال في مجموعة الأمفبروتونات .

الجدول (٩ - ٢) . بعض المذيبات لمعايير الأحماض - القواعد

المذيب*	ثابت العزل	المذيب*	ثابت العزل
أمفبروتوني (أمفونيري)		لابروتوني (حامل)	
إثيلين جلايكول	٢٤ر٣	اسيتونيتريل	٣٩ر٠
ميثانول (١٦ر٧)	٣٢ر٦	اسيتون	٢٠ر٧
بيثانول (١٩ر١)	٢٤ر٣	ميثيل أيزوبيوتيل كيتون	١٣ر١
ايزوبروبانول	١٨ر٣	بيريسدين	١٢ر٥
ثلاثي - بيوتانول		ثنائي ميثيل فورماميد	٢٧ر٠
ماء (١٨ر٠)	٧٨ر٥	نيتروميان	٣٥ر٩

الجدول ٩ - ٢ تكمله

٢٠٧	أسهيدريد اسيتيك		امفيروتوني (مولد البروتون)
٢٢٦	دايوكسان	٦١٣	حامض أسيتيك (١٤٤٥)
٣٩٠	نيتروبنزين	٥٨٥	حامض فورميك (٦٢)
٢٣	بنزين		امفيروتوني (مستقبل البروتون)
٤٨	كلوروفورم	٢٢٠ (-٣٣ م)	أمونيا
		٥٣	بيوتيل أمين
		١٢٩	إثيلين ثنائي أمين

■ القيم التي تظهر بين الأقواس هي ثابت التوازن

الاتزان في المذيب اللامائي Equilibria in a Nonaqueous Solvent

ان معرفة فيما اذا كان للمذيب خواص حامضية أو قاعدية أمر حيوي ، حيث أن درجة تفكك المذاب تتوقف على نوع المذيب . فتفكك المذاب في المذيبات اللايوتونية ، كالبنزين ، ورايم كلوريد الكربون ، يكون ضعيفاً جداً ، أو معدوماً . وعليه ، فإن الخصائص الحامضية أو القاعدية للمذاب لا تظهر إلا عند إضافة مذيب بخصائص قاعدية ، أو حامضية ، على التوالي .

فاذا أضيف الحامض ، HA ، كمذاب إلى مذيب قاعدي الخواص ، SH ، ينتج الاتزان التالي :

(٩ - ١)



حيث ترمز SH_2^+ إلى البروتون المتذاب Solvated proton . وكلما زادت قاعدية المذيب تزداد درجة تفكك الحامض .

وبالمثل ، فإضافة قاعدة كمذاب إلى مذيب حامضي الخواص تؤدي إلى الاتزان التالي :

(٩ - ٢)



حيث ترمز B إلى القاعدة المذابة ، و SH إلى مذيب حامضي الخواص ، و S^- إلى أيون المذيب السالب (Lyate ion) ، و BH^+ إلى الحامض الثنائي لل قاعدة B . هذا ويجب ملاحظة انه كلما ازدادت القوة الحامضية للمذيب ، ازدادت درجة تفكك القاعدة المذابة .

أما إذا كان المذيب يظهر كلا الخواص الحامضية والقاعدية ، فإنه يتأين ذاتياً وفقاً للمعادلة التالية :



حيث تشير كل من SH_2^+ و S^- إلى أقوى حامض وقاعدة (على التوالي) يمكن الحصول عليهما ، ويقاس هذا الاتزان هنا بثابت التوازن الذاتي ، (Autoprotolysis Constant) .

اختيار المذيب المناسب Choosing a Solvent

ما علاقة الاتزان في المذيب بالمعايرة في الوسط اللامائي ؟ إن معرفة الاتزان في المذيب تعد ، من الناحية العملية ، الأساس الذي يتم عليه اختيار المذيب المناسب للمعايرة . أما من الناحية النظرية ، فإن المعرفة بهذا الاتزان تشكل أساساً مبنياً لفهم التفاعلات الكيميائية التي تحدث في هذا المذيب .

ونتوضيح أهمية المذيب ، افترض معايرة قاعدة ضعيفة مثلاً ففي مثل هذه المعايرة ، يتوقف كل من المسلك الحامضي لإعادة المعايرة والقاعدي للمذاب على خواص المذيب . وعليه ، فيمكن الحصول على حامض قوي كمادة معايرة ، باستخدام أحد المذيبات المبينة في التفاعلات (4-9) ، (5-9) ، (6-9) التالية .

قاعدة	حامض	مذيب (B)	حامض
$+ \text{A}^-$	H_3O^+	$\rightleftharpoons$	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O}$
$+ \text{A}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$	$=$	$\text{HA} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$+ \text{A}$	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^+$	$=$	$\text{HA} + \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_2$

فإذا كان الحامض ، HA ، الذي ستعاير به القاعدة هو نموذج لأحد الأحماض القوية غير العضوية مثل ، HClO_4 أو HCl ، فإن الاتزان سيميل إلى اليمين بكمية أكبر ، كلما زادت قاعدية المذيب . فإلاء يكونه أقوى المذيبات المبينة قاعدية يؤدي بدوره إلى تأين الحامض فيه ، يُعطي الأيون H_3O^+ وبالتالي فإن قوة كل من الحامضين HCl و HClO_4 تتساوى عند إذابتها فيه . أما حامض الأسيتيك ، وهو الذي يتميز بأقل خواص قاعدية في المجموعة ، فيعمل على ميل الاتزان إلى اليسار ، وعليه فإن مدى حامضية محلوله تعتمد على قوة اخامض المذاب ، HA ، وفي هذه الحالة يكون HClO_4 حامضاً أقوى من HCl وبالتالي فإن حامض الأسيتيك لا يعد مذيب تسوية Leveling Solvent .

ومن ناحية أخرى ، إذا أذيبت قاعدة ضعيفة ، B ، في المذيبات الثلاثة نفسها ، فمن الممكن الحصول على التفاعلات التالية :

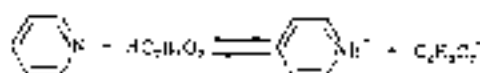
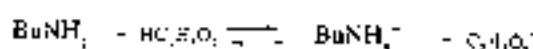
قاعدة	حامض	مذيب (A)	قاعدة
OH^-	BH^+	H_2O	B
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	BH^+	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	B
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^-$	BH^+	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	B

إنه ليس من المرجح حدوث التفاعلين (٧-٩) و (٨-٩) ، وذلك لأن الحمض القوي BH^+ أكثر حامضية ، من كل من الحامضين H_2O ، أو $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. كذلك فإن القاعدة القوية OH^- ، أو $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ، أكثر قاعدية من القاعدة B ، الأمر الذي سيؤدي إلى قلب الاتزان باتجاه اليسار في كلا التفاعلين . أما في التفاعل (٩-٩) ، فإن حامضية BH^+ وقاعدية $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^-$ تقاربان في القوة حامضية $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ وقاعدية B على التوالي ، وبالتالي فإن الاتزان لن يميل إلى اليسار هنا . وبناء على ما سبق ، يمكن استنتاج أن حامض الأسيتيك الجليدي Glacial Acetic Acid هو أكثر المذيبات الثلاثة ملاءمة للتفاعل مع القاعدة B ، وعليه فإن اختبار مذيب بخواص قاعدية يعد اختياراً فاضلاً .

وبالمثل ، فإن معايرة حامض ضعيف تتم بالطريقة نفسها ، ولكن المذيب المناسب هنا هو ذو الخصائص القاعدية .

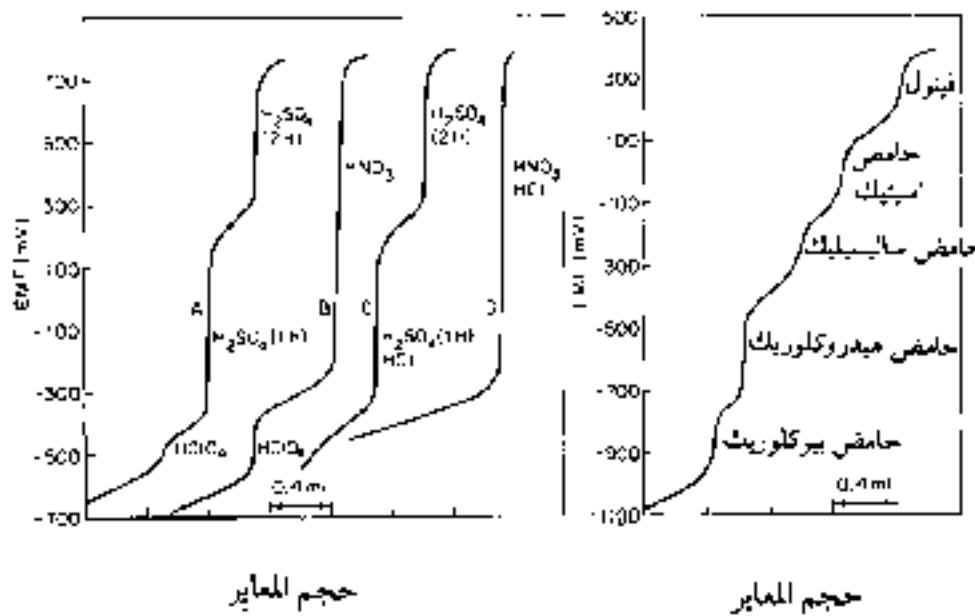
التسوية بين قوة الأحماض أو القواعد بالمذيبات Leveling

إن العقبة الرئيسية التي تعترض استعمال مذيبات الحامضية أو القاعدية كونها مذيبات تسوية ، أي أنها لا تسمح بالمفاضلة بين مكونات مخاليط الأحماض أو القواعد . فمثلاً ، معايرة مخلوط من البيريدين وبيوتيل أمين ، في وسط مثل حامض الأسيتيك الجليدي ، فإن ما يمكن نعيته هنا ، هو فقط قيمة القاعدية الكلية للمخلوط Total Basicity ، وذلك لأن أيون الأسيتات هو الذي يُعابير في كلا الحالتين ، كما يظهر من المعادلتين التاليتين :



وبالمثل ، فالمذيبات القاعدية مثل بيوتيل أمين ، أو إيثدين ثنائي أمين ، تعد مذيبات تسوية للأحماض . وكقاعدة عامة ، فكلما زادت حامضية أو قاعدية المذيب تردت قدرته على التسوية بين القواعد أو الأحماض المذابة به . ونُسَمِّعُ مثل هذه المذيبات لتُظهر الخواص الحامضية للأحماض الضعيفة جداً (باستخدام مذيب قاعدي) ، أو الخواص القاعدية للقواعد الضعيفة جداً (باستخدام مذيب حامضي) .

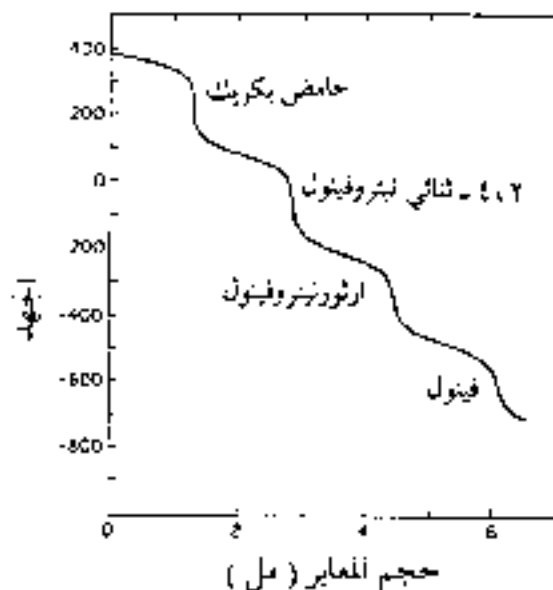
إذا افترض المذيب للمخواص الحامضية أو القاعدية ، كان يكون مذيباً لايونوتياً لا قدرة له على التسوية ، فمن الممكن ان يكون مذيباً مناسباً للمفاضلة . ويمثل الشكل (٩ - ١) منحنيات معايرة لعدة مجموعات من الأحماض القوية ، وتظهر هذه المنحنيات ، قدرة المذيب اللابروتوني ، أيزويونيل كيتون ، على المفاضلة بين أحماض كل مجموعة . أما عندما يكون الماء هو المذيب ، فإن كل الأحماض غير العضوية تعطي المنحنيات نفسها ، فلا يمكن المفاضلة بينها في مخاليطها ، وذلك لأن الماء مذيب تسوية . وبناء عليه ، فإن المذيب الكيتوني يمتلك القدرة على المفاضلة ، ويمكن استخدامه بسهولة كوسط لمعايرة مخاليط من الأحماض القوية . ومن الخصائص الأخرى المميّزة للمذيب الكيتوني ، قدرته على إظهار إنكسارين منفصلين ، بعضهما عن بعض ، في منحنى معايرة H_2SO_4 ، بحيث يُقابل كل منهما تعادل إحدى أيوني الهيدروجين ، وكذلك مدى انكساري الجهد المتأخرين . ومن ناحية أخرى فإن انكسار الجهد ، المقابل لمعايرة $HClO_4$ في هذا المذيب ، يصل إلى حوالي ١٤٠٠ مل فولت (من ٧٠٠ - إلى ٧٠٠) . وحيث أن كل ٦٠ مل فولت تُقابل وحدة pH ، فإن منحنى المعايرة يعادل حوالي ٢٣.٥ وحدة pH . في حين أن مدى هذا الانكسار يكون ١٢ وحدة فقط ، عند المعايرة الحامض في الماء .



الشكل ٩ - ١ : منحنيات معايرة أحماض قوية مع هيدروكسيد تترابوتيل أمونيوم في أيسويونيل كيتون .

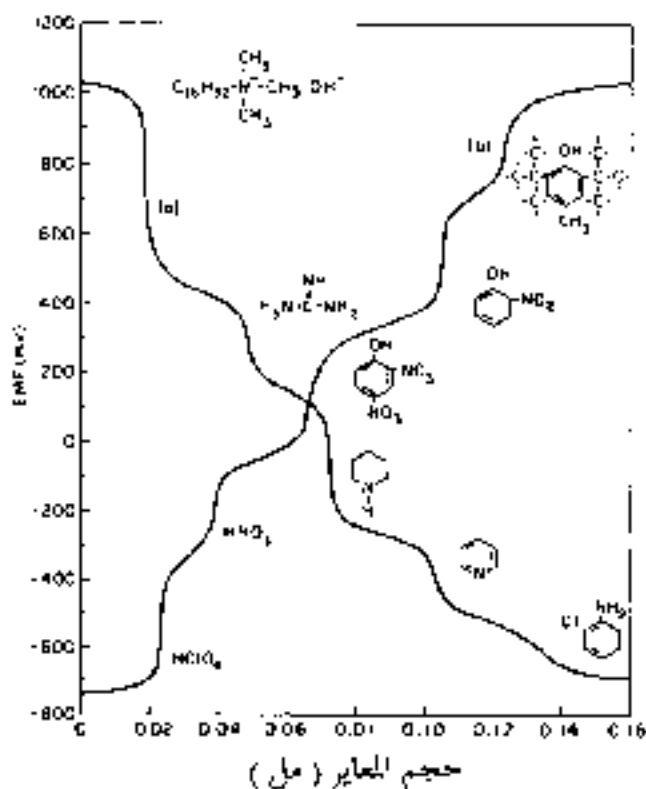
[المرجع : (1975) , 29, 232, Anal. Chem., L. G. Bruss and G. F. A. Wyld]

لا تقتصر قدرة ميثيل إيسوبيوتيل كيتون على المفاضلة بين الأحماض القوية فقط ، وإنما تتعداها إلى أحماض أخرى كما يظهر في الشكل (٩ - ١) . كذلك ، فهناك مذيبات أخرى لها القدرة على المفاضلة أيضا ، كما يظهر في الشكلين (٩ - ٢) و (٩ - ٣) .



الشكل ٩-٢ : المقابلة بين مجموعة من الأحماض بمعيارها مع هيدروكسيد ثنائي أمونيوم في كحول ثلاثي - بيوتيل .

[J. S. Fritz, and L. W. Marple, Anal. Chem., **34**, 92, (1962) : المرجع]



الشكل ٩-٣ : المفصلة بين الأحاض والقواعد باستخدام المذيب ٣- ميثيل سلفورلان Metihylsulfolane - ٥ بمعايرتها مع (أ) HClO_4 ، (ب) هيدروكسيد ترميونيل ثوميونوم -

[المرجع : H. Mearns and C. A. Harlow, Anal. Chem. 39, 1809 (1967)]

وخلاصة القول ، فإنه يجب أن يستخدم مذيب خامل ، أي لا يعمل على التسوية ، عند محاولة إجراء معايرة لمزيج من الأحماض أو القواعد التي لا يُعرف الكثير عن قوتها . أما إذا كانت الأحماض أو القواعد ضعيفة جداً ، فيجب استخدام مذيب تسوية ، وذلك لقدرته على إظهار الخصائص الحامضية والقاعدية لها . ويستخدم في هذا الصدد ، مذيب حامضي للقواعد ، ومذيب قاعدي للأحماض . ولكن ، يجب ملاحظة أن المعايرة في هذه الحالة تتم على حساب المفاضلة ، أي أن خليط الأحماض أو القواعد يُعَايَر كوحدة واحدة دون مفاضلة .

هذا ويجب أن تتوافر الشروط العملية التالية في المذيب المستخدم في معايرات المفاضلة :

- ١ - أن يمزج بسهولة مع كل من المادة المُعَايَرَة والمذاب .
- ٢ - أن يكون متوافراً ، رخيص الثمن ، ومن السهل تنقيته من الشوائب ، ونسبته قليلة .
- ٣ - أن تكون ناتج التعادل قابلة للذوبان فيه ، وإلا فيجب أن يكون الراسب بلورياً .
- ٤ - أن لا تحدث معه تفاعلات جانبية .
- ٥ - أن يكون له ثابت عزق معتدل ، ولا سيما إذا استخدمت طرق القياس الجهدية Potentiometry لتكشف عن نقطة النهاية .

المعايرات Titrants

لقد استخدمت للمعايرات اللامائية مواد معايرة كثيرة ، مذابة في أنواع متعددة من المذيبات . وعموماً ، فكلما كانت الأحماض أو القواعد المعايرة أقوى يكون منحى المعايرة أكثر وضوحاً . وإذا كان مذيب المادة المعايرة مختلفاً عن مذيب العينة المراد تحليلها ، فإن ذلك يؤدي إلى اختلاط المذيبين أثناء المعايرة ، وينتج مخنوط ، بخواص تسوية شبيهة بخواص المذيب الأكثر قدرة على التسوية . الأمر الذي سيؤدي بالتالي إلى إضعاف مدى المعايرة . ومن ثم ، فمن المفيد استخدام مذيب واحد للمادة المُعَايَرَة والعينة المُحَلَّلَة .

المعايرات الحامضية Acidic Titrants

لقد أدرج عدد من المعايرات الحامضية في الجدول (٩ - ٣) ، ويتصدرها حامض البيروكلوريك ، وهو أكثر الأحماض القوية شيوعاً في المعايرات اللامائية ، ويستخدم عادة بجانب حامض الأسيتيك أو الدايوكسان كمذيبات . ومع أن مدى الانكسار في منحى المعايرة يكون أكثر حدة عند استخدام الدايوكسان : إلا أن وجود نسبة شوائب من الماء فيه تقف عقبة أمام استعماله . وحيث أن HClO_4 يُزَوَّد عادة على شكل محلول بتركيز ٧٤٪ في الماء ، فإن الماء هنا سيدخل حيز المعايرة ، ويمكن إزاحته بإضافة كمية مكافئة من أنهايدريد الأسيتيك .

ومن العقبات التي تعترض استخدام HClO_4 كمادة معايرة هو ترسب بعض أملاحه (نيتريكورات) كناتج لتفاعل التعادل . فإذا كان هذا الراسب مادة غير متبلورة ، فإنها تتداخل Interfere في عمل القطب الكاشف المستخدم ، إذا

كانت طريقة قياس الجهد هي المستخدمة للكشف عن نقطة النهاية في المعايرة .

ويُعلَّلُ شيوع استخدام HClO_4 كمادة معايرة ، بسبب تميزه بقوة حامضية بارزة ، فهناك أحماض قليلة جداً ، بقوة حامضية مشابهة له ، مثل حامض فنوروسلفونيك Fluorosulfonic Acid ، وحامض ثلاثي فلورو ميثيل سلفونيك ، وحامض ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو بنزين سلفونيك وحامض ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيترو بنزين سلفونيك . وأحماضان الأخيران متوافران بكثرة ، ومن السهل استعمالهما .

ومن المواد القياسية الأولية المتوافرة لمعايرة الأحماض المذكورة : ثلاثات البوتاسيوم الهيدروكسيلية ، وثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان Tris (Hydroxy methyl) aminomethane ، وثنائي فينيل جوانيدين Diphenyl guanidine ، وكربونات الصوديوم . ونجدد الإشارة إلى أن مدى شيوع استخدام هذه المواد يتناقص حسب ترتيبها .

الجدول ٩ - ٣ : معايرات للمعايرات اللامائية

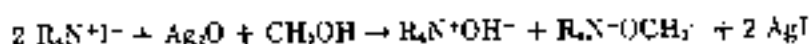
المعايرات الحامضية	المعايرات القاعدية
HClO_4 في دايوكسان	هيدروكسيدات أو الكوكسيدات رباعي الكيل أمونيوم
HClO_4 في حامض أسيتيك ثلجي	هيدروكسيدات رباعي بيوتيل أمونيوم
أحماض الكيل سلفونيك	Na O CH_3 أو $\text{K O C}_2\text{H}_5$
حامض بيرا - تولوين سلفونيك	$\text{Na O CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
حامض ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو بنزين سلفونيك	رباعي ميثيل جوانيدين
حامض ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيترو بنزين سلفونيك	ثنائي فينيل جوانيدين
حامض فلوروسلفونيك	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
حامض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك	

المعايرات القاعدية Basic Titrants

يبين الجدول (٩ - ٣) القواعد التي من الممكن استخدامها كمواد معايرة ، وأكثرها استعمالاً ، القواعد الأمونيومية الرباعية Quaternary Ammonium والمذيبات التي تستخدم عادةً للقواعد هي ميثانول ، إيثانول ، إيسوبروبانول ، أو خليط من أحد هذه الكحولات مع البترين .

هذا ومن الممكن أن تكون مجموعة الالكيل ، R ، في القواعد الأمونيومية الرباعية ، أحد المجموعات

الهيدروكربونية أو تجمع من أكثر من مجموعة ، وغالبا ما تكون مجموعة بيوتيل . وهناك طريقتان لتحضير القواعد الأمونيومية الرباعية : ففي الطريقة الاولى ، يرج يوديد رباعي بيوتيل الأمونيوم مع Ag₂O بوجود الكحول فينتج التفاعل التالي :



ثم يرشح الراسب AgI ، ويخفف محلول الترشيح للحجم المطلوب بالبنزين (حوالي ٩٠٪) ، وحيث ان الميثانول حامضي نسبيا ، فان كحول ايسوبروبانول يكون افضل للاستعمال ، إلا أنه ولسوء الحظ ، اقل ذاتية من الميثانول . اما الطريقة الثانية ، فتتضمن تمرير يوديد رباعي بيوتيل الأمونيوم مع ايسوبروبانول ، من خلال مبادل أنيوني راتنجي قاعدي Basic anion - exchange resin قوي مشحون على صورة OH⁻ .

وتتجهم الصعوبات التي تعترض استخدام القواعد الرباعية الأمونيومية المذكورة عن CO₂ ، وعن التحلل الناتج من تفاعل هو قمان Hoffman reaction ، الذي يعطي أمينات ثلاثية وأوليفين وماء ، كذلك فان تركيب مجموعة الالكيل R الموجودة في القاعدة يؤثر على شكل منحنى المعايرة .

ومع أن القواعد الرباعية هي قواعد قوية ، إلا أنها لا تعد معايرات مثالية ، إذ لا يوجد معاير قاعدي مثالي حقاً . فلهيدروكسيدات الفلزات القلوية نسب أخطاء في استجابة Response نطب الزحاج Glass electrode ، وتكون في الغالب أملاحاً شحيحة الذوبان ، كنتاج لتفاعلات التعادل . كذلك ، فان محاليل القواعد الرباعية (بحكم طرق تحضيرها) تحوي مذيبات أمفيروتونية ، هذا بالإضافة الى أن القواعد العضوية الأخرى المدرجة في الجدول (٩ - ٣) ليست قواعد قوية ، وتجدد الإشارة الى أن استجابة القطب الكاشف للجهد بعد نقطة النهاية ، تكون غير منتظمة Erratic ، وذلك عند استخدام القواعد الأمونيومية الرباعية في مذيبات قاعدية قوية جداً ، ومن الممكن استخدام القواعد العضوية الأخرى كبدائل في مثل هذه الأحوال .

ويعد حامض البنزويك مادة قياسية أولية شائعة الاستعمال لمعايرة المواد المعايرة القاعدية . كذلك يمكن استخدام حامض فينيل سينكونينيك Phenyl Cinchoninic Acid ، ولكن على مدى أضيق .

الكشف عن نقطة النهاية End - Point Detection

الدلائل اللونية Color Indicators

بعد تغير لون دليل الحامض - القاعدة من أنجع الوسائل للكشف عن نقطة النهاية . وكما هو الحال هو الحال في المعايرات المائية ، فان الدليل المناسب هو الذي يتغير لونه عند نقطة التكافؤ أو يتقرب منها . وتكون هذه الدلائل عادة ، مُدرّجة في جداول ، ومقابل كل منها يُعطى الجهد الذي يتغير عنده نوعها ، ومعرفة الجهد ، الذي تحدث عنده نقطة

التكافؤ ، يمكن اختيار الدليل المناسب .

واعتائق الرئيسي لاستخدام هذه الدلائل ، هو أن البيانات المتوفرة عن أحدها في مذيب ما لا تنطبق بالضرورة عليها عند استخدام مذيب آخر إذا استخدمت الطريقة نفسها للمعايرة . وهكذا فيجب توافر بيانات عن الجهد الذي يتغير عنده لون الدليل في المذيب المستخدم للمعايرة . وعموماً ، فإن بنفسجي الميثيل Methyl Violet ، وبنفسجي البوري Crystal Violet ، وبنزين ١ - نافتول 1-Naphthol benzene ، وحمض الميثيل Methyl red : كلها تستخدم في معايرات القواعد الضعيفة . في حين أن أزرق ثيمول Thymol blue وبنفسجي الأزرق Azo violet (بار - نيتروبنزين أزوريسورسينول p - nitrobenzene azoresorcinol) ، وأرثو - نيتروأنيلين Nitroaniline : تستخدم لمعايرات الأحماض الضعيفة .

طرق أخرى للكشف عن نقطة النهاية Other Methods for End - Point Detection

تُستعمل طرق القياس الجهدية بالقدار نفسه الذي تُستعمل فيه الدلائل اللونية وذلك للكشف عن نقطة النهاية في المعايرات اللامائية . وتتميز هذه الطريقة بامكانية الحصول على منحى معايرة يمكن الرجوع إليه في أي وقت ، للتأكد من أي سلوك غريب ، في عملية المعايرة . كذلك فإن استجابة الأقطاب لتغير الجهد تكون سريعة ، ومن الممكن إجراء هذه المعايرات بطريقة أوتوماتيكية Automatic (سنناقش أساليب طرق القياس الجهدية في الفصول من ١٠ الى ١٣)

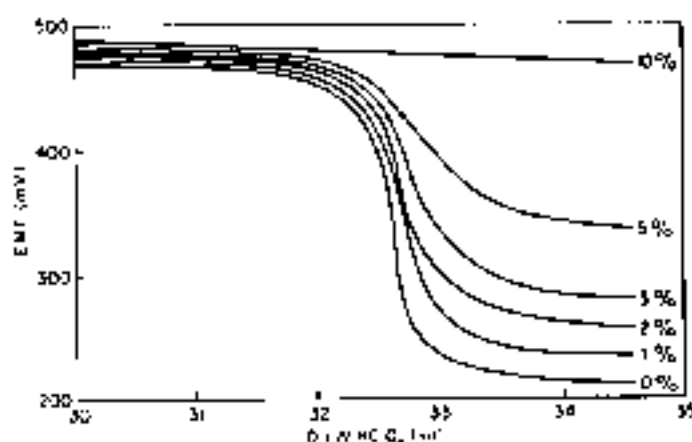
كذلك ، يمكن الكشف عن نقطة النهاية في المعايرات اللامائية ، بالطرق التالية : طرق التوصيل الكهربائي Conductometry ، الطرق الطيفية الضوئية Spectrophotometry والطرق الحرارية Thermometry ، والطرق الأمبرومترية Amperometry

تطبيقات Applications

تعد معايرات الحمض - القاعدة في الوسط اللامائي طريقة واسعة الانتشار في التحاليل العضوية . فهناك مجموعات وظيفية كثيرة يمكن معايرتها كأحماض أو قواعد ، وذلك بعد اختيار المذيب والمادة المعايرة المناسبين .

وتتطلب أساليب المعايرات اللامائية مهارة عملية أكبر من تلك اللازمة لمعايرات الحمض - القاعدية المائية . فيجب أن تكون الزجاجات المستخدمة جافة ، وتتطلب هذه الطرق ، غالباً ، تحضير مذيبات خالية من الرطوبة . كذلك ، يجب أن تحفظ المحاليل والمواد المعايرة بعيدة عن وصول الماء وثنائي أكسيد الكربون لها من الهواء الجوي . وبعد وجود شوائب الماء ، العتبة الرئيسية التي تحدد استعمال هذه المعايرات في طرق التحليل ، وذلك لأن الماء يقلل من مدى الانكسار في منحى المعايرة . هذا ، ويتغير مدى تأثير الماء على المعايرة وفقاً لقوة الأحماض أو القواعد التي يجري معايرتها ، إذ كلما ازدادت قوتها قل تأثير الماء عليها . وفي معايرة الأحماض ، أو القواعد الضعيفة جداً ، ربما يؤدي وجود كمية قليلة من الماء ، تصل إلى ١ - ٢٪ ، إلى عدم ظهور الانكسار في منحى المعايرة . ويبين الشكل ٩ - ٤ تأثير الماء على

المعايرة اللامائية للقواعد . وبجانب كل ما سبق ، فمن الممكن ان تحدث بعض التفاعلات الجانبية ، بين كل من العينة أو المادة المعايرة من جهة ، وبين المذيب من جهة أخرى



الشكل ٩ - ١ : تأثير الماء على معايرة القواعد مع حامض البيركلوريك في حامض الأسيتيك .

[المراجع : C.W. Pifer and E.G. Wollish, Anal. Chem., 24, 300 (1952)]

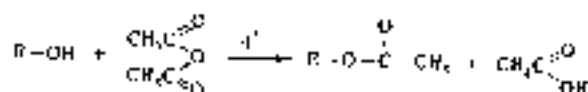
هذا ، ومع أن إجراء معايرة ناجحة يتطلب عناية فائقة ، إلا أن ذلك لم يكن عائقاً أمام تطبيق المعايرات اللامائية ، لحل المشكلات العملية ، وعموماً ، فإن مدى صحة القياس تصل إلى ١٪ ، وأحياناً إلى حوالي ٠.١٪ ، ويحدد قيمة صحة القياس هذه ، كل من المذيب ، والمادة المُعايرة ، وقوة الحامض أو القاعدة التي ستُعاير ، وفي أغلب الأحيان ، تُطبق المعايرات على عينات ماكرونية Macro (كميات كبيرة) ، ونصف ميكرونية Semimicro (كميات صغيرة) .

وتستخدم المعايرات اللامائية ، غالباً ، في كل المجالات الصناعية ، مثل ، ضبط الجودة للمنتجات العضوية ، والمستحضرات الصيدلانية ، والمتنجزات ، والمواد ذات الأهمية البيولوجية .

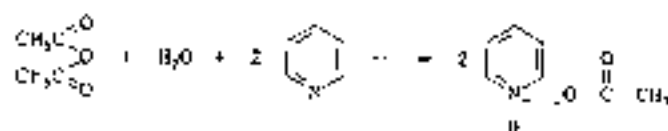
طرق معايرات الحامض - القاعدة غير المباشرة Indirect Acid - Base Methods

هناك طرق كثيرة معروفة تتضمن معايرات لامائية ، غير مباشرة ، لكل من الحوامض والقواعد ، يتم فيها تحليل المجموعات الوظيفية العضوية كميّاً . وعموماً ، ففي هذه الطرق ، يُضاف كاشف Reagent إلى المادة المراد تحليلها ، فيتفاعل هذا الكاشف مع المجموعة الوظيفية ، منتجاً مادة حامضية أو قاعدية ، يمكن معايرتها كالسابق . ومن ناحية أخرى ، فإنه يمكن أن تضاف كمية فائضة من حامض أو قاعدة إلى المادة المراد تحليلها ، ثم تُعاير بعد ذلك الكمية الزائدة من الحامض أو القاعدة ، هذا ، وليس من الضروري دائماً أن تُتم الخطوة النهائية في هذه المعايرات في وسط لامائي . وتبين البتود القادمة بعضاً من أهم تفاعلات الحامض - القاعدة غير المباشرة .

يمكن تعيين مجموعات كل من الهيدروكسيل والأمين الأولي والثانوي بواسطة تفاعل الأستلة Acetylation Reaction ، كما يلي :



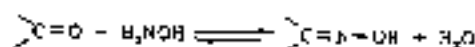
وحيث أن هذا التفاعل مُحفَّز Catalyzed بحامض (من الممكن استخدام حموض متعددة كمعامل حفَّازة إلا أن أفضلها $HClO_4$) ، فإن كاشف الأستلة سيكون مخلوطاً من انما يدر يد أسيتيك و $HClO_4$ في أسيتات الأيثيل ، وفي هذا التفاعل ، تُضاف كمية معلومة من كاشف الأستلة إلى عينة الكحول المراد تعيينها ، وبعد إعطاء فترة مناسبة للتفاعل يُضاف خليط من بيريدين وماء ، الذي بدوره يذيب الكمية الزائدة من الانهيدريد ، وذلك على النحو التالي :



ثم يُعابير ، بعد ذلك ، كل من الحامض الناتج عن التفاعل ، والكمية الزائدة من الحامض المحفَّز ، بحلول قاعدة قياسي . وأخيراً ، تُعالج كمية معلومة من كاشف الأستلة ، في غياب عينة الكحول ، بالطريقة السابقة نفسها . ولذلك ، فإن الفرق بين نواتج المعايرتين سيكون كافياً كمية الهيدروكسيل الموجودة في الكحول . ويُحفَّز تفاعل الأستلة أيضاً بقاعدة ، حيث يُستخدم البيريدين كمادة محفَّزة ، وفي معظم الحالات ، يُصاحب عملية التحفيز بالحامض زيادة في معدل سرعة التفاعل .

مجموعة الكربونيل Carbonyl Group

يمكن تحليل الألدهيدات والكيٲونات بتفاعلها مع NH_2OH على النحو التالي :



والعقبات التي نعترض استخدامها هذا التفاعل في التحليل ، كونه تفاعل اتزان Equilibrium Reaction ، وكمية هيدروكسيل أمين الحرة قابلة للأكسدة بالهواء الجوي ، والتفاعل مُحفَّز بالحامض . وتبين الطريقة التالية أفضل الظروف لاجراء هذا التفاعل . إذ تُضاف كمية فائضة من $NH_2OH \cdot HCl$ (ليس بالضرورة أن تكون كمية هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين مقاسة بالضغط) إلى العينة التي تحتوي مجموعة الكربونيل . ثم تُضاف كمية معلومة بالضغط من

القاعدة (يستخدم هنا أمين ثلاثي مثل N - N - ثنائي ميثيل أمينو إيثانول (2 - N, N - dimethylamino ethanol) ، ويتم التفاعل حسب الخطوات التالية :



كمية زائدة

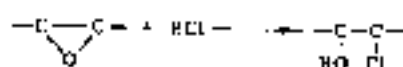


المعايير الكمية الزائدة

إن كمية NH_2OH الناتجة في الخطوة الأولى تكافئ ، تماماً كمية القاعدة (B) المضافة ، وبعد ان تتم الخطوة الثانية ، تُعبر كمية NH_2OH الزائدة بحامض قياسي . تُجرى التفاعلات المذكورة أعلاه في مخلوط من ميثانول - إيسوبروبانول ، بينما يذاب الحامض (المادة المُعايرة) في ميثيل سيلوسولف (Methyl Cellosolve) $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ، وبالتالي فإن النظام ككل يصبح لا مائياً .

الايبوكسيدات Epoxides

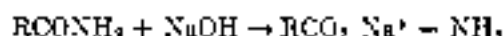
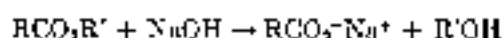
تعتبر الايبوكسيدات من الكيماويات الصناعية الهامة ، حيث تستخدم في تحضير الملبمرات ، وكمادة أولية في التفاعلات المتعققة بالتطبيقات ذات العلاقة بالبلعمة . وإذا أُضيفت كمية فائضة من HCl في الدايبوكسان (إلى عينة من الايبوكسيد فإن الايبوكسيد هذا سيتحول كمياً إلى كلوروهيدرين Chlorohydrin وفقاً للتفاعل التالي :



ثم تُعبر كمية HCl المتبقية عن حاجة الايبوكسيد بمحلول قاعدة قياسي (NaOH في الميثانول) . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدام حامض أكثر نشاطاً ، HBr ، لمعايرة الايبوكسيد مباشرة ، حيث يُستخدم حامض الامينيك الجليدي كمذيب .

الاسترات Esters

تصبن (Saponify) الاسترات والأميدات والنشريات في وسط قلوي بتفاعل مع NaOH ، عن النحو التالي :

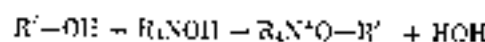


وهناك طرق عدة لتحديد الاسترات ، هذا ، ويمكن الحصول على تفاعل يتفق مع الحسابات الكيميائية بإضافة كمية فائضة جداً من NaOH . وفي هذه الطريقة ، تُضاف كمية معلومة من محلول NaOH المركز إلى الاستر ، ويُعاير الكمية المتبقية من القاعدة بمحلول حامض قياسي . ومع أن هذه الطريقة سريعة ، إلا أن السرعة تكون على حساب صحة القياس . والطريقة الأفضل ، تتم بمعالجة عينة الاستر بكمية فائضة جداً من NaOH ، عند درجة حرارة مرتفعة ، بوجود مذيب جلايكولي . ثم يُمرر المخلوط الناتج خلال مُبادل أيوني راتنجي على شكل H^+ ، وبذلك فإن NaOH يتحول إلى الماء و $RCO_2^-Na^+$ يتحول إلى $RCOOH$ ، ويُعاير هذا الحامض مع محلول قاعدة قياسي . ولا يلزم هنا معرفة كمية NaOH المستخدمة بالضبط .

الحسابات Calculations

مثال ٩ - ١ :

وُزنت مادة مجهولة تحتوي فيسول حامضي ضعيف (٢٢١٣ ، جم) ، ثم أُذيبت في ٢٥ مل من ثنائي ميثيل فورماميد ، وعُيرت حتى نقطة النهاية ، باستخدام دليل بنفسجي الأزرق (أو بطريقة قياس الجهد) ، واستهلك ٢٩.٢٣ مل من ١٠.١٠ ن من هيدروكسيد ريباعي بيوتيل أمونيوم . احسب نسبة OH المتوفرة في العينة .



(اُخذ مشتقات الفيسول)

لقد افترض في التفاعل أن الفيسول حامض أحادي البروتون وبالتالي فإن النسبة المولية للتفاعل تساوي ١ ، وعليه فإن ،

$$\frac{\text{مل} \times \text{ن} \times \text{نسبة المولية للتفاعل} \times 100}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ OH}$$

$$\frac{29.23 \text{ مل} \times 10.10 \text{ ن} \times \text{ملي مول} / \text{مل} \times 170.1 \times 100}{2213 \text{ جم}} = \% \text{ OH}$$

$$= 118.07 \%$$

مثال ٩ - ٢ :

تعد مكافئات التعادل Neutralization Equivalents لحد الوحدات المستخدمة للتعبير عن معايرات الحامض - القاعدة ، حسب مكافئ التعادل للحامض المجهول في المثال ٩ - ١ .

يجب ان يحول تركيز القاعدة المعايرة من الصيغة إلى العنصرية ، وبما أن النسبة المولية للتفاعل ١ فإن :
٠.١٠١٠ ص = ١٠.١٠ غ

كذلك ،

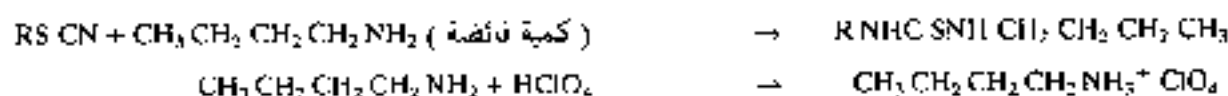
$$\begin{aligned} \text{وزن العينة المجهولة (حجم)} &= \text{مل } H_2SO_4 \times \text{غ } NaOH \times \text{م} \\ &= ٢٣.٢٩ \text{ مل } \times ٠.١٠١٠ \text{ ملي مكافئ / مل } \times \text{م} \\ &= ٢.٤٠٨ \text{ رجم / ملي مكافئ } . \end{aligned}$$

وإذا عُرف حساب كميات المواد المتفاعل تماماً (عدد ذرات الهيدروجين الحامضية القابلة للاستبدال في كل جزيء حامض) ، وكانت العينة نقية ، فيمكن بذلك حساب الوزن الجزيئي

المثال ٩ - ٣ :

نستخدم مركبات أيسوسيانات تجارياً لتحضير بلمرات بولي يوريثان Polyurethane ، ويمكن تعيين الأيسوسيانات هذه بمفاعلتها بكمية فائضة من أمين بيوتيل ومعايرة الكمية الزائدة من أمين بيوتيل في الدايوكسان مع $HClO_4$. فإذا تفاعلت ٢.١٥١ رجم من الأيسوسيانات مع ٢٥.٠٠ مل من ٠.١١٥٧ ر ص أمين بيوتيل ولزم ١٤.٩١ مل من ٠.١١٥٣ ر ص $HClO_4$ لمعايرة الكمية الزائدة من أمين بيوتيل ، احسب % SCN في العينة .

تكتب التفاعلات على النحو التالي :



$$\text{مل أمين بيوتيل} \times \text{ص أمين بيوتيل} - \text{مل } HClO_4 \times \text{ص } HClO_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times ١٠٠ \times SCN \% = \text{وزن العينة}$$

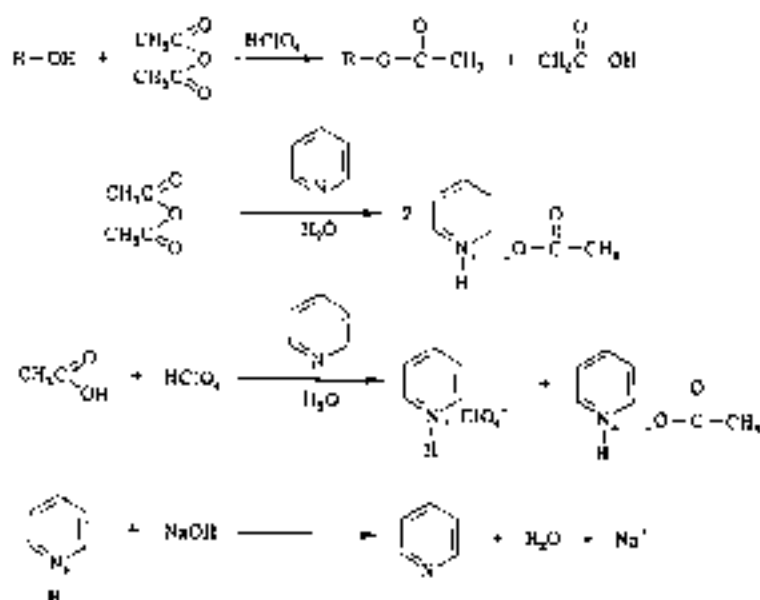
$$\text{مجم } ٢١.٥١ \times ٠.١١٥٧ \text{ ص} - (١٤.٩١ \text{ مل} \times ٠.١١٣ \text{ ص} \times ١ \times ٥٨.٠٨ \text{ رجم / مول} \times ١٠٠) = \text{مجم } ٢١.٥١ \times SCN \%$$

مجم ٢١.٥١

$$= ٣٧.٣٤ \%$$

أذيت عينة كربواكس Carbowax مقدارها ٢٣١١ جم في أقل كمية ممكنة من أسيتات الايثيل ، وأضيف إلى هذه العينة ٥٠٠ مل بالضبط من مخلوط الأسئلة المحفّز بحامض ($\text{HClO}_4 - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) في أسيتات الايثيل) ، وأغلق الاناء ، وبعد أن ترك التفاعل لمدة عشر دقائق ، أضيف إليه مخلوط بيريدين - ماء ، ليمه كمية انهيديريد الاميتيك المتبقية . ثم غويز الحامض المتكون في المحلول مع ٥١٠٥ ر. ص NaOH في الميثانول ، واستهلك ٣٣٤٥ ر. ص . فاذا لزم ٤٢٥٠ مل من NaOH لمعيرة ٥٠٠ ر. ص من مخلوط الاسئلة بعد التميؤ ، بحسب % OH في العينة .

تمثل خطوات التفاعل على النحو التالي :



وعليه ، فأنسبة التولية للتفاعل تساوي ١

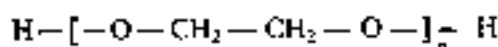
$$\frac{(\text{مل} \times \text{ص} \times \text{مل} - \text{مل} \times \text{ص} \times \text{مل}) \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة}} = \% \text{OH}$$

$$\frac{(٤٢٥٠ \text{ مل} \times ٥١٠٥ \text{ ر. ص} \times \text{مل} - ٣٣٤٥ \text{ مل} \times ٥١٠٥ \text{ ر. ص} \times \text{مل}) \times (١ \times ١٧٠١ \text{ ر. ص} \times \text{مل} / \text{مول}) \times ١٠٠}{\text{وزن العينة}} = \% \text{OH}$$

٢٣١١ جم

$$= ٣٤٠ \%$$

كربواكس مهنر هام في الصناعة ، ويُستخدم كمادة مُرَقِّعة ذائبة في الماء Water — soluble lubricant في كل من :
القبالب ، خيوط النسيج ، عمليات تشكُّل المعادن ، مستحضرات الشعر ومواد التجميل Cosmetics الأخرى ،
الدهان ، مراهم الأساس Ointment base في المستحضرات الصيدلانية . وتركيب مستحضرات كربواكس هو :



بولي إيثيلين جلايكول Polyethylene glycol

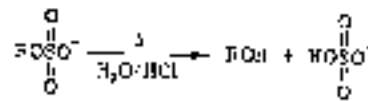
ومتراوح وزنها الجزيئي من ١٠٠٠ حتى ٦٠٠٠ . ويمكن بالطريقة المبينة في المثال تعيين عدد مجموعات
الهيدروكسيل الطرفية Terminal hydroxy groups ذات العلاقة بالوزن الجزيئي . وبما أن الأوزان الجزيئية المختلفة من
هذه المواد تتميز بصفات وتطبيقات مختلفة فإن لمثل هذه التفاضيل أهمية كبرى في الصناعة .

الأسئلة : Questions

- ١ - ما مزايا معايير الحمض - قاعدة اللامائية على المعايير المائية ؟
- ٢ - رتب المجموعات الوظيفية التالية حسب الزيادة في الحمضية : إينول ، حامض سلفونيك ، ثيوفيتون ، حامض
كربوكسيل اليقاني ، فينول .
- ٣ - ما الفرق بين كل من المذيبات التالية : امفيروتوني ، لابروتوني ، موكلد البروتون ، مستفل البروتون .
- ٤ - ما الشروط الواجب توافرها لاستخدام كل من المذيب القاعدي ، والمذيب الحامضي والمتعادل ؟
- ٥ - ما المقصود بالمذيب المفاضل ومذيب النسوية ؟
- ٦ - إنه من غير المألوف استخدام HCl كمادة مُعَايَرة في المعايير اللامائية ، لماذا ؟
- ٧ - اشرح لماذا تكون قوة HClO₄ كحامض في حامض الاسيتيك الجليدي أكبر منها في الماء .
- ٨ - اذكر المذيب والمعايير المتناسبين لمعايرة كل من الآتية :

أ - كافيين Caffeine	و - الأحماض الدهنية
ب - عقاقير السلفا	ز - مخلوط أمين بيوتيل - بيريدس
ج - الأحماض الأمينية	ح - مخلوط حامض بنزويك - فينول
د - أشباه القلويات Alkaloids	ط - مخلوط HCl — H ₂ SO ₄
هـ - هيدروكلوريدات أنثي هسنامين	ي - الاتهابديدرات

- ٩ - بين سبب استبعاد الماء من وسط المعايير اللامائية ؟
- ١٠ - تنميه أملاح احادي الكليل إستر لحامض سلفونيك Monosubstituted alkyl esters of sulfonic acids مع HCl لتعطي الكحول المقابل والأيون بيكبريتات Bisulfate على النحو التالي :



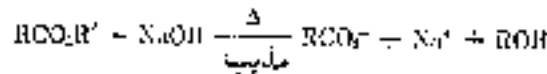
وتعتبر كبريتات الكيل الصوديوم Sodium alkyl sulfates السائجة مادة ذات فعالية سطحية أنيونية Anionic surfactant ، اشرح كيف يستخدم هذا التفاعل كطريقة فعالة لتحليل مثل هذه المواد .

١١- بين لماذا لا يعمل الاسيتون كمذيب مناسب للحامض القوي المُعاير HClO_4 وللمقاعدة القوية المُعايرة $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ؟

١٢- اشرح لماذا يعمل بيردين كمذيب مناسب لمعايرة الأحماض في حين أنه لا يتناسب معايرة القواعد .

١٣- ما تأثير CO_2 على معايرة الأحماض في أيسوبوتيل ميثيل كيتون ؟ ومعايرة القواعد في اسيتونيتريل ؟

١٤- تُعَيَّن الاسترات بالتصين Saponification طبقاً للتفاعل التالي :



اشرح طريقة لتحديد الاسترات ، تُستخدَمُ فيها معايرة الحامض - القاعدة

مسائل Problems

١- يُقَيَّس المُعاير $\text{HClO}_4 / \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ مع KHP (٢٠٤.٢) . فإذا تعادلت ٢٠.٠ جم من KHP مع ١٥.١١ مل من المُعاير ، احسب التركيز الصيغي لهذا المُعاير .

٢ - عينة حامضية مجهولة تزن ٣.٤١٥ جم ، أُذِيت في الاسيتون وعُوْبرت مع ٢٧.٥٤ مل من ١.١٠٠ ص NaOH . احسب النسبة المئوية لمجموعة COOH في العينة .

٣ - عينة أمين مجهولة ، تزن ٢.٥١١ جم ، أُذِيت في $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ وعُوْبرت مع ١٠.٥٦ مل من ١.٥١١ ص $\text{HClO}_4 / \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. احسب النسبة المئوية لمجموعة NH_2 في العينة .

٤- عينة من مخلوط سلفاثيازول Sulfathiazole (٢٥٥.٣) وسلفايريدين (٢٤٩.٣) ، تزن ٧.١١١ جم ، أُذِيت في الاسيتون وعُوْبرت مع ٩.٥٩ ص NaOH . فإذا قابلت نقطتا التكافؤ الأولى والثانية على منحني التكافؤ ١٣.١٢ مل و ٢١.٦٥ مل على التوالي ، احسب النسبة المئوية لكل سلفا في المخلوط .

٥- عينة ايبوكسيد تزن ٢.٢٧٣ جم ، أُصِف لها ٥.٠٠ مل من ١.٠٠٠ ص HCl / دايوكسان ، ولزم ١.٤٨٨ مل من ١.٢٤٠ ص NaOH لمعايرة الزائدة من محلول HCl . احسب النسبة المئوية للايوكسيد (C_2O) في العينة .

٦- تعد عملية قياس قيمة التصين Saponification value (قيمة التصين هي عدد ملجرامات KOH اللازمة لمعادنة

* احابت الامثلة المعيزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب .

الأحماض الدهنية الناتجة من التحيؤ الكامل لجرام واحد من العينة (أحد الاختبارات التي تجري لضبط جودة الاسترات .

فإذا سخنت عينة من زيت الخروع Castor Oil بمقدارها ١٠٠٠ جم مع ٢٥٠٠ مل من حوالي ٠.٢ ص KOH في الايثانول ، وبعد التبريد ، لزم ٨٠.٢٠ مل من ٠.٢٠٥ ص HCl لمعايرة الكمية الزائدة من KOH . وعند معالجة المحلول انضابط Blank بالطريقة نفسها ، استهلك ٢٤.٠٢ مل من الحامض . احسب قيمة التخصين لزيت الخروع .

٧ - عينة كربونيل تزن ٢٠.١١٠ جم ، عولجت مع كل من محلول ٢٥٠٠ ص ٢ -ثنائي ميثيل أمين وإيثانول (٢٠ مل بالضغط) ومحلول ٤٠.٠ ص كلوريد هيدروكسيل أمين (٢٥ مل بالضغط) . وبعد إتاحة فترة مناسبة للتفاعل ، عُيِّر المحلول الناتج مع ٢٠.١٠ ص $HClO_4$ واستهلك ١٤.٣٥ مل . فإذا حضّر محلول ضابط بالطريقة نفسها واستهلك ٢٤.٠٥ مل من الحامض المُعَيَّر ، احسب النسبة المئوية لمجموعة CO في العينة .

٨ - تُعَيَّر الأمينات الأوتية بالأسئلة . أذيت عينة أمين مقدارها ٠.٦٧٥٠ جم في استرات الايثيل وأضيف لها ١٠ مل من مخلوط الأسئلة المحفّر بالحامض ، وبعد إتاحة فترة مناسبة للتفاعل والتخمير ، عُيِّرَت العينة مع ٠.٤١٠٧ ص NaOH واستهلك ٢٥.٧٦ مل منه . فإذا استهلك ٥.٠٠ مل من مخلوط الأسئلة بعد التخمير ١٩.٧٠ مل من القاعدة ، احسب % NH_2 في العينة .

٩ - كوداين Codeine مادة من اشباه القلويدات ، ويمكن تعيينها بالمعايرة مع $HClO_4$ في حامض الاسيتيك . فإذا لزم ٩.٧٥ مل من ٠.١٠٦١ ص $HClO_4$ لمعايرة عينة كوداين تزن ٠.٣١٦٩ جم ، فانحسب % نقاوة العينة .

١٠ - بعد حامض بنزا - أمينوساليسيليك (PAS) عقاراً مضاداً للسل ، ويُحضّر على هيئة أقراص . ويُعَيَّر عادة بسحق الأقراص ، ثم الاستخلاص بواسطة الاسيتون الخالي من الماء والترشيح ومعايرة التوضيح مع $NaOH$. فإذا لزم ٧.٩١ مل من ٠.١٠٨١ ص $NaOH$ لمعادلة عينة وزنها ٠.٣١٢٣ جم ، احسب عدد ملجمات PAS لكل قرص إذا كان معدل وزن القرص الواحد ١.٢١٤١ جم .

الفصل العاشر

الاتزان في تفاعلات التأكسد والاختزال

Oxidation — Reduction Equilibria

تعريفات Definitions

تعرف التفاعلات التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد التفاعلات بتفاعلات التأكسد والاختزال (Redox)،
فالتفاعل (١٠ - ١) مثلاً ،

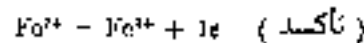
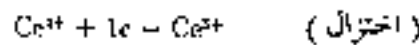


هو تفاعل مناسب لتعيين الحديد في محلوله . وفي هذا التفاعل تتغير حالة تأكسد السيريوم من ٤+ إلى ٣+ حيث يتم اكتساب إلكترون واحد ، في حين أن حالة تأكسد الحديد تتغير من ٢+ إلى ٣+ أي يتم خسارة إلكترون واحد .

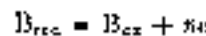
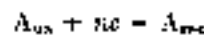
تسمى عملية اكتساب الإلكترونات « الاختزال » (Reduction) ، بينما عملية فقدان الإلكترونات فتسمى « التأكسد » (Oxidation) . ويتم تفاعل التأكسد والاختزال بحدوث كلا العمليتين معاً ، إذ لا يحدث الاختزال بدون التأكسد ، ولا يحدث تأكسد بدون اختزال . كذلك ، يجب أن يكون عدد الإلكترونات المفقودة مساوياً لعدد الإلكترونات المكتسبة .

وتسمى المادة التي يحدث نقص في حالة تأكسدها ، « عاملاً مؤكسداً » (Oxidizing Agent) ، وتلك التي يحدث زيادة في حالة تأكسدها ، « عاملاً مختزلاً » (Reducing Agent) . والعامل المؤكسد يؤدي إلى أكسدة مادة أخرى بينما هو نفسه يختزل ، وبالمقابل فإن العامل المختزل يؤدي إلى اختزال مادة أخرى وفي الوقت نفسه فإنه يُؤكسد .

وعليه ، ففي التفاعل (١٠ - ١) يظهر أن Ce^{4+} عامل مؤكسد في حين أن Fe^{2+} عامل مختزل . ويمكن تمثيل خطوات التأكسد والاختزال بأنصاف التفاعلات Half — reactions التالية :

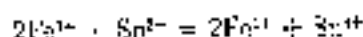


ويشكل عام فإنها تمثل على النحو التالي

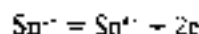


وتدعى صيغة التأكسد والاختزال للمعصر نفسه في نصف التفاعل بـ « زوج التأكسد والاختزال » (Redox Couple) .

هذا ، ومن الممكن أن يكون Fe^{2+} في تفاعل آخر عاملاً مؤكسداً وبالتالي فإن Fe^{2+} هو الذي سينتج في هذا التفاعل يُختزل مثلاً ، Fe^{2+} بواسطة Sn^{2+} على النحو التالي :

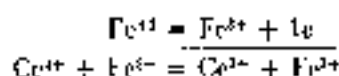
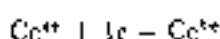


ويمثل تصفا هذا التفاعل على النحو التالي :

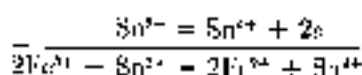
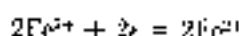


ومع أن نصف تفاعل الحديد مثلاً ، يحدث في الاتجاهين ، إلا أنه يجب عدم الخلط في حالة نصف التفاعل هذا وكأنه تفاعل اتزان ، وذلك لأن التفاعلات النصفية لا تحدث بمعزل عن بعضها البعض ، كما ذكر سابقاً .

فإذا أضيف عامل مؤكسيد إلى عامل مختزل مناسبين بعضهما إلى بعض ، كما في حالة $\text{Ce}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$ فإن تفاعلاً سيحدث ما لم يظهر هناك مشكلة حركية (Kinetic) في التفاعل . والتفاعل الكلي هو حاصل جمع نصفي التفاعل ، ويمثل ذلك كما يلي :



وفي هذا المثال ، تم اكتساب إلكترون واحد وفقدان آخر ومن ناحية أخرى ، ففي تفاعل $\text{Fe}^{2+} - \text{Sn}^{2+}$ يتم اكتساب إلكترون واحد وفقدان إثنين . وبما أن عدد الإلكترونات المكتسبة يجب أن يساوي عدد الإلكترونات المفقودة فإن نصف الخلية Half Cell يجب أن يُضرب في العدد ٢ . وهكذا يصبح عدد الإلكترونات المكتسبة إثنان والمفقودة إثنان ، ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالي :



وكما يظهر فإن حاصل جمع نصفي التفاعل ، يعطي التفاعل الكلي موزوناً .

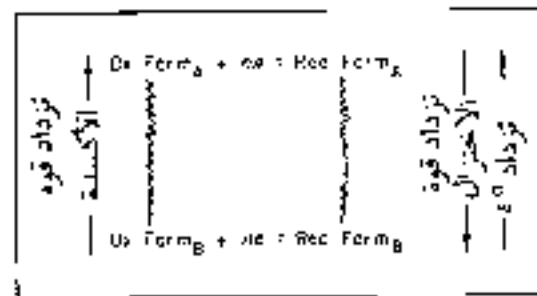
جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة Table of Oxidizing and Reducing Agents

يمكن ترتيب العوامل المؤكسدة وأشكالها المختزلة Reduced Forms في جدول وفقاً لقدرة على اكتساب الإلكترونات أو فقدانها . ويعطي الملحق ١٧ ترتيباً لتجموعات مختارة من أنصاف التفاعلات ، ويدعى هذا الترتيب ، جدول الجهود القياسية الاختزالية (Table of Standard Reduction Potentials) ولقد وُضِعَ هذا الجدول ، وما ينطبق عنه ، من مصطلحات ، بواسطة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) عام ١٩٥٣ .

وبالنظر إلى الطريقة التي كُتِبَ بها الجدول المين في الملحق ١٧ ، يمكن استخلاص نتائج عدة : فكل التفاعلات

* نقرأ المصطلحات التي تشير إلى ازدواج التأكسد والاختزال أو أنصاف الخلايا أو الأقطاب من اليسار إلى اليمين وذلك تشبيهاً مع المصطلحات العادية .

كُتبت على شكل تفاعلات اختزال ، وهكذا ، فإن العوامل المؤكسدة تظهر على يسار التفاعل ، والمختزلة تظهر على يمينه . وتعد المواد التي تقع على قمة الصور المؤكسدة (أعلى قيم موجبة للجهد E) أقوى العوامل المؤكسدة ، أما تلك التي تقع أسفل الصور المختزلة (أعلى قيم سالبة للجهد E) فهي نعد أقوى العوامل المختزلة . وكلما زادت قوة كل من العامل المؤكسد والعامل المختزل كان التفاعل بينهما أكثر اكتمالاً ، شريطة أن لا تؤثر على التفاعل عوامل حركية . ومن ناحية أخرى ، فكلما انخربت قوة العامل المؤكسد والعامل المختزل بعضهما من بعض ، فإن احتمال اكتمال التفاعل يتناقص . ويوضح الشكل ١٠ - ١ هذه الاستنتاجات



الشكل ١٠ - ١ : تدرج الميل للأكسدة والاختزال في جدول جهود الأقطاب .

ويمكن التنبؤ ، وحساب كثير من الخصائص الكيميائية ، بالرجوع إلى جدول الجهود انقياسية الاختزالية . فمثلاً ، من الممكن التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل أو عدم حدوثه ، وحساب كل من ثابت الاتزان ، وتركيز المواد المختلفة عند الاتزان وجهود الخلايا الناتجة ، وموازنة معادلات الأكسدة والاختزال . ومعها يكمن من أمر ، فيجب التأكيد على أنه ليس من الممكن استخدام ملحق ١٧ للتنبؤ فيها إذا كان التفاعل سريعاً أو بطيئاً .

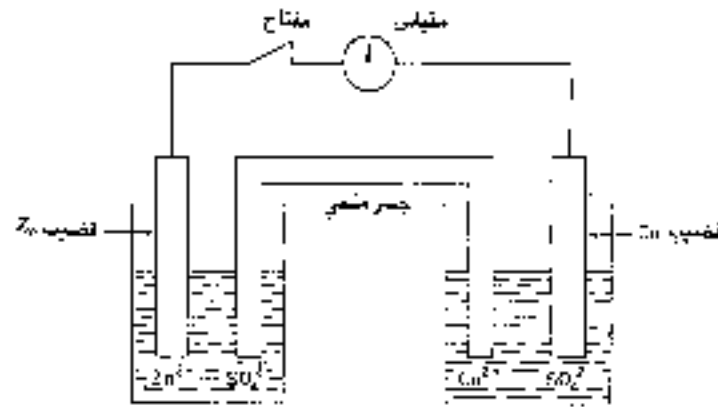
الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

هناك نوعان من الخلايا الكهروكيميائية : الخلايا الجلفانية (Galvanic Cells) ، والخلايا الالكتروليتية (Elec-lytic Cells) . والخلية الجلفانية هي تلك التي يحدث فيها تغير كيميائي تلقائي مصحوب بتوليد طاقة كهربائية . وفي هذا النوع من الخلايا ، يمكن تحويل الطاقة الكهربائية إلى شغل نافع ، وتعد خلية الشحن الرصاصية (Lead Storage Cell) نموذجاً لأمثلة هذه الخلايا . وفي المقابل ، فإن الخلية الالكتروليتية هي التي يتم فيها إرغام تفاعل كهروكيميائي لا تلقائي (Nonspontaneous) على الحدوث ، وذلك عن طريق تزويد الخلية بفولتات من الخارج . وهكذا فإنه يتم استهلاك طاقة كهربائية ، أو شغل ، للمساعدة على حدوث تفاعل معين على أحد أقطاب الخلية ، كما هو الحال في عملية طلاء الكروم .

الخلية الجلفانية Galvanic Cell

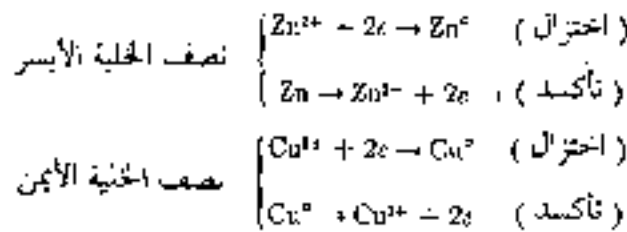
يمثل الشكل ١٠ - ٢ نموذجاً لخلية جلفانية بسيطة . وتتكون الأجزاء الرئيسية فيها من كأس تحوي قضيب من الخارصين ، مغموس في محلول 1M من Zn^{2+} وكأس أخرى تحوي قضيب من Cu ، مغموس في محلول 1M من Cu^{2+} . ونحوي كل من الكأسين 1M من H^+ ، ويربط بين المحلولين جسر ملحي (Salt bridge) . ويوصل القضيبان بعضهما بسلك

توصيل ماراً بقياس للجهد . وعندما يُضغَط على المفتاح ، يتكون عمر يسري فيه التيار ، وذلك خلال سلك التوصيل والتفضيين المعدنين والمحتولين والجسر الملحي . يحتوي الجسر الملحي على معلق Suspension KCl في الجيلاتين ، ليعمل كموصل كهربائي بين المحلولين ، ويجول دون اختلاط أيونات Zn^{2+} و Cu^{2+} من المحلولين ببعضهما البعض .

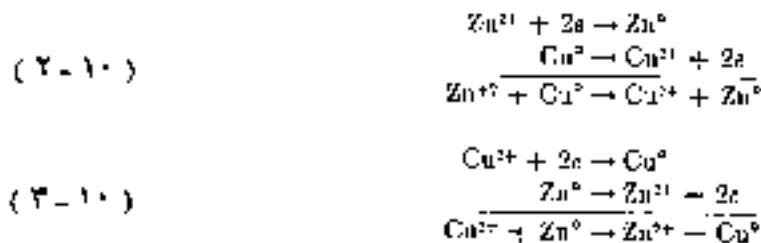


الشكل ١٠ - ٢ نموذج لخلية جلفانية ، تكون التراكيز الابتدائية لكل من المواد الموجودة في الخلية ١.٠٠ م (وحدة فعالية)

وحال إقفال المفتاح ، سُبْشِير بقياس إلى جهد مقداره ١.١٠ فولت ، وتظهر دلائل حدوث التفاعل الكيميائي في كلتا الكاسين . وتعتمد صحة قياس الجهد ، وعدد الأرقام المعنوية في قيمته العددية ، على طريقة إجراء التجربة . ومن المحتسب أن يحدث في كل نصف من نصفي الخلية* أحد تفاعلي المجموعتين التاليين :



وبما أن تفاعلا التأكسد والاختزال يجب أن يحدثا متلازمين ، فيمكن بذلك تقسيم التفاعلات الأربعة إلى زوجين من التفاعلات على النحو التالي :



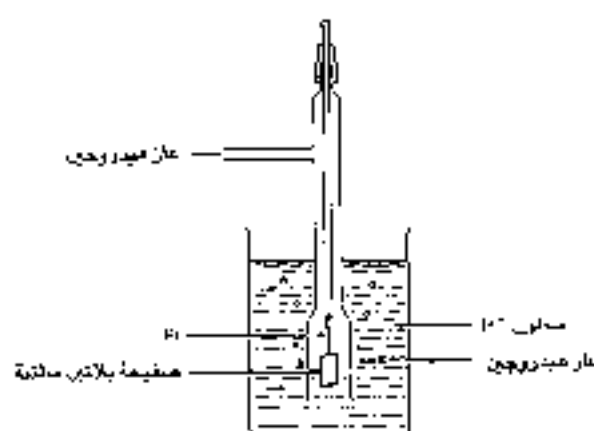
* من الممكن أيضاً افتراض مشاركة كل من H_2O أو الأيونات السالبة في التفاعلات الكهروكيميائية في الخلية . وسيوضح عدم ظهور هذه التفاعلات في هذا المثال من البود اللاحق .

هذا ، ويجب أن تكون هناك إمكانية ، من الناحية الكيميائية ، لتحديد أي من هذين التفاعلين سيحدث . فإذا كان التفاعل (١٠ - ٢) هو الذي سيحدث فإن وزن قضيب الخارصين يجب أن يزداد ، وفي الوقت نفسه ينقص وزن قضيب النحاس ، كذلك ، فإن تركيز Zn^{2+} سينقص ، بينما يزداد تركيز Cu^{2+} . ويحدث العكس ، إذا كان التفاعل (١٠ - ٣) . ولقد لوحظ عملياً ، أن ذرات الخارصين (من قضيب الخارصين تتأكسد إلى أيونات $Zn(II)$ ، وتنتقل بذلك الإلكترونات على قطب الخارصين ، التي تسري بدورها خلال السلك الخارجي إلى قطب النحاس ، وتتحل مع الأيونات $Cu(II)$ ، وهكذا فإن أيونات $Cu(II)$ ستختزن إلى ذرات Cu ، التي تغطي على قطب النحاس .

وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن عملياً قياس جهد نصف خلية مستقلة ، وعنده ، فيجب أن يُتخذ نصف خلية أخرى كمراس ، تُقارن به أنصاف الخلايا الأخرى . ويمكن اختيار أي نصف خلية بجهد محدد ، ليعمل كنصف خلية قياسي .

قطب الهيدروجين Hydrogen Electrode

لقد تم الاتفاق على أن تقاس جهود الأقطاب بالمقارنة مع قطب الهيدروجين المعياري (Normal hydrogen electrode) (NHE) ، الذي يستخدم كقطب مقارنة (Reference electrode) . وأعطى قطب الهيدروجين هذا جهداً فرضياً مقداره صفر ، شريطة أن تتوافر فيه شروط معينة . وهكذا ، فلنعتبر جهدي نصف الخلية $Zn^{2+} - Zn$ و $Cu^{2+} - Cu$ يجب أن توصل كل منها مع NHE ، ثم يُقاس جهد الخلية Cell potential الناتجة في كل مرة . ونظراً لأن جهد SHE ثابت ، ويمكن إعادته Reproducible ، فقد اصطلح على أن يكون صفرأ . وبذلك ، فإن الجهد المقاس هو جهد نصف الخلية المراد قياسه ، وسيتم استعراض خواص قطب الهيدروجين المعياري قبل التعرض لطريقة حساب جهود أنصاف الخلايا .



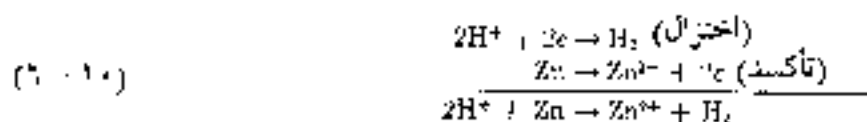
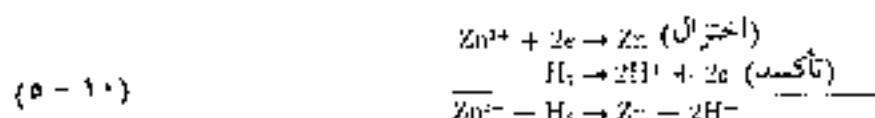
الشكل ١٠ - ٣ : نموذج لقطب الهيدروجين عند الظروف القياسية .
 H^+ وحدة فعالية ، درجة الحرارة = $25^\circ C$ ، $H_2 = 1$ ضغط جوي

ويوضح الشكل ١٠ - ٣ نموذجاً تخطيطياً لقطب الهيدروجين ويتكون من صفيحة بلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين الاسفنجي ، أو من البلاتين المبنتن (Platinized platinum) ذات اللون الأسود ، وذلك لأن سطح البلاتين الأسود له القدرة على الاستجابة للتفاعل نصف الخلوئي Half - Cell Reaction (١٠ - ٤) بطريقة فائقة للانعكاس Reversible .



ويتم إعداد هذا النوع الخاص من أقطاب البلاتين ، بطلاء طبقة من البلاتين كهربيًا على قطب البلاتين ، وذلك من محلول بلاتين (IV) - HCl .

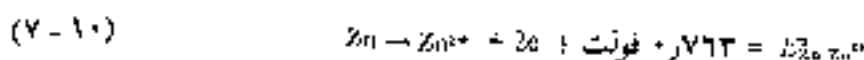
هذا ، وبجانب قابلية NHE على الانعكاس ، فيجب أن تتوافر فيه شروط أخرى ، هي : أن يكون مقدار ضغط غاز الهيدروجين ضغطاً جويًا واحدًا ، وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي واحدًا أيضًا ، ودرجة الحرارة تساوي ٢٥°م . فإذا كُوت خلية جلفانية من NHE كنصف خلية ، وقطب $Zn^{2+} - Zn$ كنصف الخلية الآخر ، فإن جهدها مقداره ٠.٧٦٣ فولت سيقرأ على مقياس الجهد ، وفي الوقت نفسه يُحتمل حدوث أحد مجموعتي التفاعلات التالية :



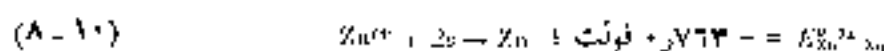
والتفاعل الذي سيحدث في هذه الخلية هو التفاعل الثاني [المعادلة (١٠ - ٦)] ، والذي يتم فيه اختزال H^+ ، وتأكسد ذرات Zn . وبما أن جهد NHE يساوي صفرًا ، فإن جهد نصف خلية الخارصين ، كما هي مكتوبة ، يجب أن يكون ٠.٧٦٣ فولت ، وعليه فإن :

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{0,25M} + E_{H^+/H_2}^{0,25M} = ٠.٧٦٣ \text{ فولت}^*$$

وهكذا يمكن كتابة تفاعل قطب الخارصين وجهده على الصورة التالية :



ويكتبان أيضاً على الصورة الأخرى التالية :



* انبه الى التسمية التالية $E_{H^+/H_2}^{0,25M}$ تُعبر عن الجهد الناتج من التفاعل نصف الخلوئي عند كتابته على شكل عملية اختزال ، بينما $E_{Zn^{2+}/Zn}^{0,25M}$ تُعبر عن الجهد الناتج من التفاعل نصف الخلوئي عند كتابته على شكل عملية أكسدة .

أما بالنسبة للخلية الجلفانية التي تحوي قطب Cu، Cu²⁺ بحانب NHE، فإن جهدها الذي يُقاس يكون ٠.٣٣٧ فولت، بجانب احتساب حدوث أحد مجموعتي التفاعلات التالية :



أو

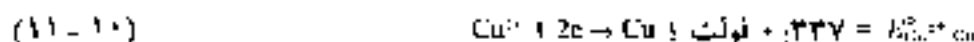


والتفاعل الذي سيمر هنا هو (٩ - ١٠)، أي أن الأيونات Cu²⁺ ستختزل في حين أن H₂ سيؤكسد. وبما أن جهد NHE يساوي صفراً، فإن جهد نصف خلية قطب النحاس سيكون ٠.٣٣٧ فولت، وعليه فإن،

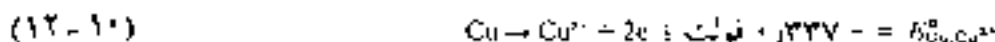
$$\text{فولت } ٠.٣٣٧ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{std}} + E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{std}}$$

$$\text{فولت } ٠.٣٣٧ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{std}}$$

وهكذا يمكن كتابة تفاعل قطب النحاس وجهده على الصورة التالية :



ويكتب أيضاً على الصورة الأخرى التالية :



وطبقاً للمصطلحات المتفق عليها، فإن التفاعلات نصف الخلية، سيمر عنها على شكل تفاعلات اختزال، ولقد رُبيت الجهود المقابلة هذه التفاعلات في جدول جهود الاختزال القياسية Table of Standard Reduction Potentials (الملحق 1٧). ويظهر في هذا الجدول جهدي كل من القطبين Zn²⁺-Zn و Cu²⁺-Cu، كما عُبِّرَ عنها في المعادلتين (٨ - ١٠) و (١١ - ١٠) على التوالي، وذلك لأن الظروف القياسية قد طُبِّقَتْ في نصفي خليتيهما. وتنحصر القواعد المتبعة لتعريف الظروف القياسية Standard Conditions عن النحو التالي :

١ - أن يكون تركيز أيون الهيدروجين وحدة فعالية (١.٠٠ حـ) .

٢ - أن تكون تراكيز كل نوع من الأيونات الذائبة في المحلول وحدة فعالية (١.٠٠ ح) .

٣ - أن يكون مقدار الضغط الجزئي لكل غاز في الخلية ١.٠٠ جوي .

٤ - أن تكون درجة الحرارة ٢٥° م .

٥ - يجب أن تكون الخلية خالية من عوامل التعتُّد Complexing agents .

ومن الجدير بالذكر ، أنه ليس ضرورياً ، أن تُعينَ جهود جميع أنصاف الخلايا بالمقارنة المباشرة مع قطب الهيدروجين ، بل هناك حالات كثيرة (كما سيظهر في فصول قادمة) ، يُحصل فيها على جهد نصف الخلية بطريقة الحساب ، ونجدر الإشارة هنا أنه لا فرق بين جهد القطب الذي يُحصل عليه بالمقارنة المباشرة مع NHE أو الذي يُحصل عليه بالمقارنة مع أي قطب مقارنة آخر ، وذلك لأن الفرق بين جهود الأقطاب لا يعتمد على نوع قطب المقارنة .

الحسابات الخلية Cell Calculations

إن الحسابات الخلية مهمة جداً للمحلل الكيميائي ، حيث تستخدم المعلومات ، التي يحصل عليها من هذه الحسابات ، في التنبؤ بمدى حدوث تفاعلات التأكسد والاختزال ، وكذلك مدى التغير في الجهد ، بدلالة التغير في التركيز . وتبين النقاط التالية ، ملخصاً للقواعد الأساسية التي يجب اعتبارها في الحسابات الخلية :

١ - اصطلاح على أن تمثل الخلية كاملة بطريقة مختصرة Shorthand representation ، والقواعد العامة التي تسهل كتابة الخلايا بالطريقة المختصرة هي :

أ - تُمثل اجزيئات والعناصر والغازات والمواد التي تتكون منها الأقطاب بالرموز والنصيف الكيميائي المعتادة . وتوضع تراكيز الأيونات والجزئيات وكذلك الضغوط الجزئية للغازات داخل أقواس .

ب - يُستخدم خط مفرد رأسي (|) ليوضح أخذ الفاصل بين القطب والمحلول ، أو بين محلولين مختلفين داخل الخلية . ويتضمن جهد الخلية المقاس عادة الجهد المتكوّن عبر السطح البيني Interface .

جـ - يستخدم خطان رأسيان (||) ليعتلا منطقة الالتقاء الإلكتروني بين كل من نصفي الخلية ، كالجسر الملحي مثلاً . ويكون فرق الجهد عبر منطقة الالتقاء هذه مساوياً صغراً تقريباً (في واقع الأمر ، يظهر جهداً قليلاً جداً ويسمى جهد التقاء السائل (Liquid junction potential) . وعند هذا المستوى من الدراسة الأولية ستعتبر قيمة جهد التقاء السائل (وهي قيمة قليلة جداً يمكن تخفيضها إلى الحد الأدنى) صغراً .

د - لقد افترض أن يكون القطب الذي يظهر على يمين الخلية الجلفانية مهبطاً (Cathode) ، وذلك الذي يظهر على يسارها مصعداً ، Anode ، ولذلك فإن شحنة المهبط تكون موجبة وشحنة المصعد تكون سالبة .

٢ - تُكتب المعادلة التي تُعطي جهد الخلية على النحو التالي :

$$\text{خلية } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{red}) + E^{\circ}(\text{ox}) \text{ يسار} \quad (10-13)$$

ويمكن أيضاً حساب جهد الخلية بدلالة جهود الاختزال ، وذلك من المعادلة التالية :

$$\text{خلية } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{ox}) \text{ يسار} \quad (10-14)$$

ونكمن أهمية المعادلة (١٠ - ١٣) في أن أنصاف الخلايا وجهودها المتقابلة تكتب عن النحور الذي تمت فيه التفاعلات ، وبذلك يمكن الحصول على التفاعل الخلوي الكلي بجمع التفاعلات نصف الخلية المتوزونة مباشرة .

٣ - إذا كانت التفاعلات في الظروف القياسية ، فإن تغير الطاقة الحرة Free energy change للخلية يعطى بالمعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (10-13)$$

حيث تشير كل من : (*) إلى الظروف القياسية ، ΔG° تغير الطاقة الحرة تقياسي (Standard free energy change) بالجول ، n عدد الإلكترونات الداخلة في التفاعل ، F فاراداي Faraday واحد (96487 كولوم E° (Coulomb) فولتية الخلية Cell Voltage في الظروف القياسية .

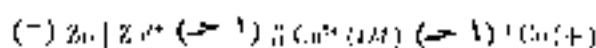
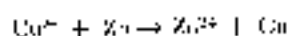
٤ - إذا كانت قيمة E° موجبة (أي أن تغير الطاقة الحرة هو مقدار سالب) فإن تفاعل الخلية يحدث في الاتجاه المكتوب فيه ، ويقال عندئذ أنه تفاعل تلقائي Spontaneous reaction (يحدث هذا في الخلية الجلفانية) ، أما إذا كانت قيمة E° سالبة (أي أن تغير الطاقة الحرة هو مقدار موجب) فإن تفاعل الخلية لا تلقائي nonspontaneous reaction ، أي يلزم تزويد الخلية بطاقة إضافية حتى يحدث التفاعل كما هو مكتوب (يحدث ذلك في الخلية الكهروكيميائية) . هذا ، ومن الجدير بالذكر أن إشارة المقدار E° ، لا تعي فيها إذا كان التفاعل سيحدث فعلاً في الاتجاه المكتوب به أم لا . فحدوث التفاعل وعدمه مسألة حركية . وفي الوقت نفسه ، فإن معدل سرعة التفاعل (Reaction rate) لا يمكن تعيينه إلا بدراسة حركية التفاعل .

٥ - يمكن أيضاً حساب جهد نصف الخلية في ظروف غير الظروف القياسية ، شريطة أن تكون كل التراكيز وجهود الأيونات القياسي معروفة . ويمكن إجراء مثل هذه الحسابات بواسطة معادلة نرنست Nernst equation .

المثال ١٠ - ١ :

مثل الخلية التي تظهر في الشكل ١٠ - ٣ بالطريقة المختصرة ، مرة كما هي مبينة في الشكل ، ومرة أخرى في الاتجاه المعاكس ، ثم نحسب جهد الخلية في كل من الحالتين .

نمثل الخلية المذكورة بالطريقة المختصرة ، وكذلك تفاعلات هذه الخلية بالاعتماد على المصطلحات السابقة ، وذلك على النحو التالي :



المصعد (تأكسد)

المهبط (اختزال)

* ١ كالوري/مول = 4.184 جول . من المعتاد أن يُعبر عن الطاقة الحرة بالكالوري أو كيلو كالوري/مول بدلاً من الجولات .

وهكذا ، فإن جهد هذه الخلية يُحسب من المعادلة :

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{ox})$$

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = 0.337 \text{ فولت} - 0.763 \text{ فولت} = -0.426 \text{ فولت}$$

وإذا استُخدمت جهود الاختزال فيحسب جهد الخلية كما يلي :

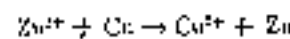
$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{ox})$$

أي أن ،

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = 0.337 \text{ فولت} - (-0.763 \text{ فولت}) = +1.100 \text{ فولت}$$

وحيث أن جهد الخلية المحسوب ذو قيمة موجبة فإن التفاعل يمكن أن يحدث كما هو مكتوب ويتيح عنه جهد خلوي مقداره 1.100 فولت

وعند عكس الخلية المبينة في الشكل ٢.١٠ ، أي تصبح نصف خلية أوكسجين على اليمين ، ونصف خلية النحاس على اليسار ، يصبح كل من تفاعل الخلية والخلية كما يلي :



وعليه ، فإن جهد هذه الخلية هو .

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{ox})$$

أي أن ،

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = -0.763 \text{ فولت} + (0.337 \text{ فولت}) = -0.426 \text{ فولت}$$

وبحسب أيضاً جهد الخلية باستخدام جهود الاختزال من المعادلة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{ox})$$

أي أن ،

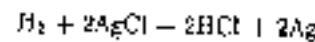
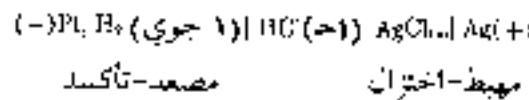
$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = -0.763 \text{ فولت} - (+0.337 \text{ فولت}) = -1.100 \text{ فولت}$$

وعليه ، فإن التفاعل كما هو مكتوب هنا لا تلقائي ويلزم بذلك تزويد النظام (الخلية) بطاقة من الوسط المحيط به لأرقام التفاعل على الحدود في هذا الاتجاه .

• تُقرأ الخلايا من اليسار لليمين وفقاً للمصطلحات المذكورة سابقاً

المثال ١٠ - ٢ :

احسب جهد الخلية التالية :

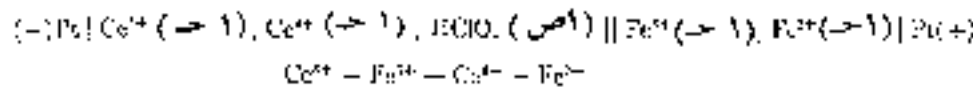


$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.799 \text{ فولت} - 0.222 \text{ فولت} = 0.577 \text{ فولت}$$

المثال ١٠ - ٣ :

احسب جهد الخلية التالية :

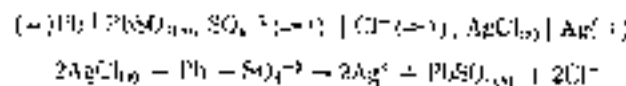


$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ = 0.771 \text{ فولت} - 0.170 \text{ فولت} = 0.601 \text{ فولت}$$

المثال ١٠ - ٤ :

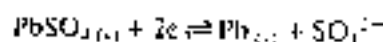
احسب جهد الخلية التالية :



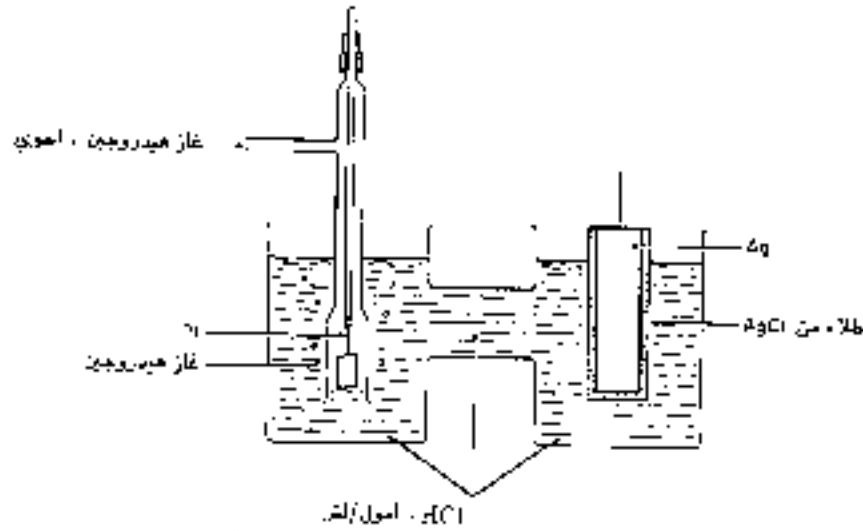
$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = 0.222 \text{ فولت} - (-0.356 \text{ فولت}) = 0.578 \text{ فولت}$$

توضح الأمثلة الثلاثة الأخيرة عدداً من الخواص الهامة للخلايا الجلفانية وطرق تحضيرها . فالخلية المبينة في المثال ١٠-٢ توضح نوعاً بدون جهد لقفاء السائل Cell without liquid junction potential ، وبين الشكل ١٠-٤ نموذجاً لهذا النوع من الخلايا ، وهو مفيد جداً لتقدير الخلية المبينة في المثال ١٠-٣ من أيونات فقط ، بينما يعتمد جهد نصف الخلية المبينة في المثال ١٠-٤ على تركيز كل من SO_4^{2-} و Cl^- في المحلول ، مع أنه لم يحدث تغير بشكل مباشر في حالة تأكسد أي منها ، ويمكن استنتاج ذلك بدراسة ما يحدث في كل نصف من أنصاف الخلية ، فالتفاعل الذي يحدث في نصف الخلية الأيسر مثلاً ، هو :



ونطبق مبدأ ليشاتيليه Le Chatelier نجد أن أي تغير في تركيز أيون SO_4^{2-} سيؤدي إلى تغير موضع الاتزان .



الشكل ٤-١٠ : مخطط لخلية انية في المثال ١٠-٢ : وهي توضح أيضاً خلية بدون جهد التقاء السائل .

ومما يجدر ملاحظته ، أن تمثيل الخلية بالطريقة المختصرة ، يكون صورة طبق الأصل للخلية المرسومة ، حيث أنه يعطي وصفاً للتفاعل الذي يحدث فيها ، ويشير إلى سطوح الانفصال (Phase separations) ، ومناطق الالتقاء الإلكتروني (جهد التقاء السائل) . كذلك فإنه عند كتابته خلية تنقلية بمعرفه جهود الاختزال نصف الخلوية ، فإن نصف الخلية ذات جهد الاختزال الأكثر إيجاباً most positive تظهر دائماً كقطب أيمن ، وذلك وفقاً للمصطلحات المذكورة سابقاً .

معادلة نرنست Nernst Equation

لقد تم التعبير عن جميع التراكيز (الفعاليات) التي ظهرت في جميع الأمثلة السابقة وكأنها في الظروف القياسية أي ١٠٠ حـ (وحدة فعالية) . ولكن معظم الظروف التي نواجهه في المختبر هي ظروف غير قياسية ، والسؤال المهم هنا ، ما تأثير التركيز (الفعالية) على جهد القطب ؟

إن العلاقة بين جهود الأقطاب ، وتراكيز كل من الشكل المؤكسد والشكل المختزل ، تُعطى بمعادلة تسمى نرنست . وباعتبار نصف التفاعل الحلوي المقابل للانعكاس التالي :

$$a_1 A + bB + \dots + n e^- = cC + dD + \dots \quad (١٦-١٠)$$

فيمكن كتابة معادلة نرنست له على النحو التالي :

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (١٧-١٠)$$

حيث أن :

$$E_{\text{cell}} = \text{جهد الاختزال بالفولتات}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \text{جهد لاختزال القياسي بالفولتات}$$

$$R = \text{ثابت الغاز وقيمته } 8.314 \text{ جول في } ^{\circ}\text{K} \text{ (ترمز الى درجة الحرارة المطلقة)}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة وقيمته } 298 \text{ في } (^{\circ}\text{K})$$

$$n = \text{عدد الإلكترونات المشاركة في نصف التفاعل الخلوي}$$

$$F = \text{ثابت فاراداي وقيمته } 96487 \text{ كولوم / مكافئ.}$$

$$I_n = \text{اللوعاريتم الطبيعي } 2.303 \text{ لو.}$$

" = قيمة فعالية كل نوع من الأيونات ، وهي مرفوعة لأس يساوي عدد مولات كل أيون مشارك في تفاعل نصف الخلية .

وبالتعويض عن جميع القيم الثابتة المعروفة مع اعتبار الفعاليات والتركيز متساوية من الوجهة التقريبية ، تصبح معادلة نرنست على الشكل التالي :

$$(18-10) \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \text{ لو } \frac{[D]^x [C]^y}{[B]^x [A]^y}$$

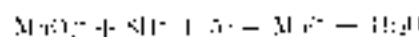
وليزيد من الدقة في الحسابات ، يجب استخدام القيمة 0.05916 بدلاً من 0.0592 ، كذلك نحدد لاشارة في أن المقدار اللوغاريتمي في معادلة نرنست هذه قد كتب على صورة : نواتج / متفاعلات ، وذلك وفقاً للاصطلاح اندي اتقي عليه لكتابة نواتج الاتزان equilibrium constants. ويمكن كذلك كتابة المقدار اللوغاريتمي على الصورة : المتفاعلات / نواتج ، وفي هذه الحالة ، يجب أن تعكس الإشارة التي نسبق المقدار اللوغاريتمي فتصبح المعادلة (10-18) كما يلي :

$$(19-10) \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \text{ لو } \frac{[B]^x [A]^y}{[D]^x [C]^y}$$

وإذا كان التفاعل غازاً فيعبر عن تركيزه بالضغط الجزئي باستخدام وحدات الضغط الجوي ، والنسبة لتركيز كل من المواد النصفية وسوائل البقية التي تشكل حانة ثانية (Second phase) في الخلية ، فإن تعتبر ذوات قيم ثابتة (أي أن الفعالية لكل منها = 1) ، وتدخل قيم هذه النوات ضمن قيمة الثابت كما وحيث أن الماء مذيب ، فإن تركيزه بعد مقداراً ثابتاً لا يتغير ، وتدخل قيمته أيضاً ضمن قيمة E° أما إذا لم يكن الماء هو المذيب ويظهر H₂O في أحد أنصاف الخلايا ، فإن قيمته يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند كتابة معادلة نرنست لنصف الخلية هذه

المثال ١٠-٥ :

اكتب معادلة نرنست لنصف الخلية التالي .



$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^4} \log \frac{0.092}{0} - E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} \text{ volt}$$

الجهد الصغية Formal Potentials

غالباً ما تكون قيم الجهود المحسوبة نظرياً غير متفقة مع القيم التي يحصل عليها عملياً . وهناك سببان رئيسيان يفسران هذا الاختلاف : الأول : هو استخدام التراكيز في معادلة نرنست ، مع أن ما يقاس في المختبر هي القعانيات . وحيث أن محاليل الخلايا الكهروكيميائية قليل لأن تكون معتدلة التركيز أكثر من كونها محاليل مخففة ، فإن الفعل المتبادل بين الأيونات نفسها وبين جزيئات المائل نفسها أو بين كل من الأيونات وجزيئات المائل ، لا بد وأن يكون ذا قيمة لا يمكن إهمالها . وبالتالي فإن التقريب الذي اعتبر التراكيز مساوية لفعاليات لا بد وأن يكون فيه نسبة من الخطأ وعموماً ، فإن هذا الخطأ يكون صغيراً ويمكن التغاضي عنه ، ما عدا في الحالات التي يتم فيها التعامل مع محاليل مركزة ، أو لأغراض الدراسات السحبة ، أو تلك الدراسات التي تحتاج إلى صحة قياس متاهية .

والعامل الثاني الذي يسهم في عدم توافق قيم الجهود المحسوبة نظرياً وتلك الملاحظة عملياً ، هو أن الأصناف المختلفة الموجودة في أنصاف الخلايا لا توجد في المحلول كأيونات بسيطة أو جزيئات كما هو مكتوب في نصف الخلية . وغالباً ما تشارك هذه الأيونات أو الجزيئات في سلسلة من الاتزانات المتنافسة . ففي الخلية المبينة في الشكل ١٠-٢ ، تتأثر تراكيز كل من Cu^{2+} ، Zn^{2+} بوجود أيونات Cl^- وذلك لأن أيون Cl^- قادر على تكوين معقدات بأي من الأيونين الموجبين . كذلك من الممكن أن يتواجد أيوني الفلزتين هذين في حالة تميؤ .

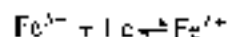
وفي الخلية المبينة في الشكل ١٠-٤ ، من الممكن أن يحتوي المحلول الملامس لقطب $Ag|AgCl$ بعض الأصناف مثل Ag^+ ، $AgCl_{(aq)}$ ، $AgCl_2^-$ ، $AgCl_3^{2-}$ ، $AgCl_4^{3-}$. وتكون محصلة التأثير الكلي للاتزان المذكورة هي إقصاء تركيز الأيونات الحرة عند الاتزان ، ويؤدي ذلك إلى التأثير على جهد القطب ، وإذا عرفت هذه الاتزانات المتنافسة التي تحدث في نصف الخلية ، وتوافرت كذلك المعلومات الخاصة بثواب الاتزان المناظرة لكل من هذه الاتزانات ، فيمكن بذلك أخذها في الاعتبار عند حساب جهود الخلايا . ونظراً لقصر في المعلومات الخاصة بهذه الاتزانات ، فليس من الممكن حساب هذه التصحيحات بشكل روتيني .

ولقد أصبح الآن من الممكن تعريف نوع ثانوي من جهود الاختزال وذلك كنتعلب على الصعوبات المذكورة أعلاه . وهذا النوع هو جهد الاختزال الصغية ، ويختلف عن جهد الاختزال القياسي بأن تكون قيمة تراكيز كل من الصور المؤكسدة والمختزلة وحدة صغية واحدة ، وذلك في أنصاف الخلايا التي تحتوي على محاليل الكتروليتية محددة التكوين . وتبقى التقويم العددية للجهود وإشاراتها مسوية إلى NHE . وبين الملحق ١٧ ، الجهد الصغية لعدد من الخلايا المختلفة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الجهد الصغية لنظام معين تحت مجموعة من الظروف العملية المحددة ، لا يمكن تطبيقه على هذا النظام إذا اختلفت الظروف العملية المذكورة .

وعند استخدام جهد الاختزال الصغية بدلاً من جهد الاختزال القياسي فإن الرمز E_{measured}^0 يصبح E_{measured}^0 ، ويُعبر عن التراكيز بوحدات الصغية .

المثال ٦-١٠ :

احسب الجهد على سلك بلاتين مغموس في نصف خلية تحتوي $10^{-1} \times 100$ ص (III) Fe و $10^{-1} \times 100$ ص Fe(II) في ١ ص HCl



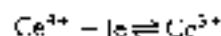
$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.770 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.1]}{[0.001]}$$

$$E = 0.770 - 0.118 = 0.652 \text{ ف.}$$

المثال ٧-١٠ :

احسب الجهد على سلك من البلاتين مغموس في نصف خلية تحتوي $10^{-1} \times 100$ ص Ce(IV) و $10^{-1} \times 100$ ص Ce(III) في ١ ص HCl .



$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1.28 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.1]}{[0.001]}$$

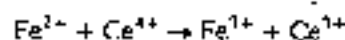
$$E = 1.28 - (0.118) = 1.162 \text{ ف.}$$

المثال ٨-١٠ :

احسب جهد الخلية الناتجة عن جمع نصفي الخليتين المبينتين في المثالين ٦-١٠ و ٧-١٠ بالطريقة التالية :

Pt | ١ ص Fe^{2+} (٠.٠٠١ ص) , Fe^{3+} (٠.٠٠١ ص) | ١ ص HCl , Ce^{4+} (٠.٠٠١ ص) , Ce^{3+} (٠.٠٠١ ص) | ١ ص HCl . (٠.٠٠١ ص) Fe^{2+} , (٠.٠٠١ ص) Fe^{3+}

يكتب التفاعل الخلوي لهذه الخلية كما يلي :



$$E_{cell} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

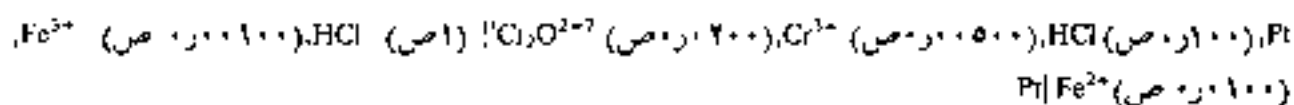
$$\text{خلية } E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{خلية } E = 0.78 \text{ فولت} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.001]}{[0.01]} - 0.77 \text{ فولت} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.001]}{[0.0001]}$$

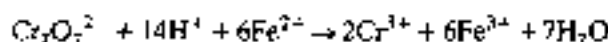
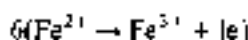
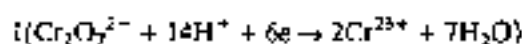
$$\text{خلية } E = 0.78 \text{ فولت} - (-0.0592 \text{ فولت}) - 0.77 \text{ فولت} + 0.118 \text{ فولت} = 0.188 \text{ فولت}$$

المثال ١٠ - ٩ :

اكتب التفاعل الخلوي واحسب الجهد للخلية التالية :



ان تفاعل هذه الخلية هو :



وبالتالي فان جهد الخلية هو :

$$\text{خلية } E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$$

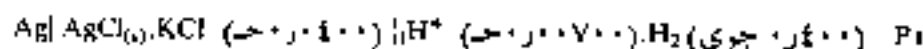
$$\text{خلية } E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{خلية } E = 0.93 \text{ فولت} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[0.0005]}{[0.02]^2 [0.01]^{14}} - 0.77 \text{ فولت} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.01]}{[0.001]}$$

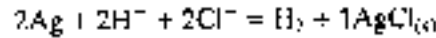
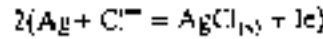
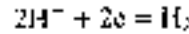
$$= 0.93 \text{ فولت} - 0.109 \text{ فولت} - 0.77 \text{ فولت} + 0.0592 \text{ فولت} = 0.18 \text{ فولت}$$

المثال ١٠ - ١٠ :

اكتب التفاعل الخلوي ، واحسب الجهد للخلية التالية :



إن تفاعل هذه الخلية هو :



وبالتالي فإن جهد الخلية هو :

$$E_{\text{خلية}} = E_{AgCl/Ag} - E_{H^+/H_2}$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{H^+/H_2} - E_{AgCl/Ag} = \frac{P_{H_2}}{2[H^+]^2} \text{ لو } \frac{0.0001}{2} - E_{AgCl/Ag} = \left[\frac{[Cl^-]}{1} \text{ لو } \frac{0.0001}{1} \right] - E_{AgCl/Ag}$$

$$E_{\text{خلية}} = 0.00 \text{ ف} - \frac{0.0001}{2} - \frac{[0.0001]}{2[1.0 \times 10^{-7}]^2} \text{ ف} - \frac{0.0001}{1} \text{ لو } \frac{0.0001}{1} - E_{AgCl/Ag} = 0.00 \text{ ف} - \frac{0.0001}{1} - \frac{[0.0001]}{2[1.0 \times 10^{-7}]^2} \text{ ف} - \frac{0.0001}{1} \text{ لو } \frac{0.0001}{1} - E_{AgCl/Ag}$$

$$E_{\text{خلية}} = 0.00 \text{ ف} - 0.0001 \text{ ف} - \frac{0.0001}{2} - \frac{[0.0001]}{2[1.0 \times 10^{-7}]^2} \text{ ف} - \frac{0.0001}{1} \text{ لو } \frac{0.0001}{1} - E_{AgCl/Ag}$$

وحيث أن جهد هذه الخلية مقدار سالب ، والتفاعل الختوي بعد إذا تفاعلاً لا تلقائياً ، ويعني هذا ، أنه يلزم بذل جهد يزيد مقداره عن 0.0001 ف للشروع في حدوث هذا التفاعل .

ثابت الاتزان Equilibrium Constant

نكمن أهمية ثابت الاتزان في قدرته على إظهار مدى اكتمال تفاعل التأكسد والاختزال عند الاتزان . وعليه فإن هذه المعلومات مهمة جداً عند التنبؤ بإمكانية استخدام تفاعل تأكسد واختزال معين في التحليل الكيميائي .

هذا ، وقد وُضِّحَ الفصل السادس العلاقة بين ثابت الاتزان والطاقة الحرة القياسية ، ΔG° ، بالمعادلة التالية :

(١٠-٢٠)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [\text{أنظر المعادلة (٦-٣١)}]$$

وسمى المعادلتين (١٠-١٥) و (١٠-١٩) ينتج أن

$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

كذلك فإن ،

$$\frac{nFE^\circ_{\text{خلية}}}{RT} = \ln K$$

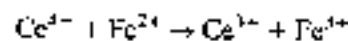
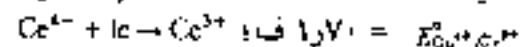
(١٠-٢١)

وبالتعويض عن القيم : T,R,F وتحويل قيمة ، لن ، إلى ، لو ، ، نحصل على معادلة التالية :

$$\frac{nE^{\circ}_{\text{خلية}}}{0.0592} = K_{\text{لو}} \quad (22-10)$$

المثال ١١-١٠ :

احسب ثابت الاتزان لتفاعل Fe (II) مع Ce (IV) يمكن التعبير عن كل من تفاعلي نصفى الخلية ، وجهتي الاختزال القياسيين المقابلين لتصفى الخلية ، والتفاعل النهائي ، وثابت الاتزان للتفاعل النهائي كما يلي :



$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ce}^{4+}]} = K$$

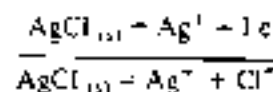
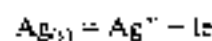
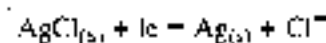
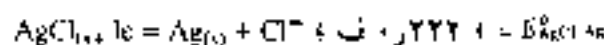
$$\frac{[E^{\circ}_{\text{يسار (red)}} - E^{\circ}_{\text{يمين (red)}}]}{0.0592} = K_{\text{لو}}$$

$$15.69 = \frac{(1.771 - 1.70) (1)}{0.0592} = K_{\text{لو}}$$

$$10^{10} \times 490 = 10^{13.69} = K$$

المثال ١٢-١٠ :

احسب حاصل إذابة AgCl Solubility product ، من المعلومات التالية :



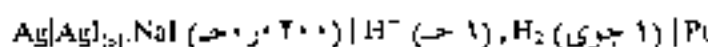
يمكن كتابة هذه المعادلة أيضاً على النحو التالي : $K = E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} + E^{\circ}_{\text{يسار (OX)}} / 0.0592$

$$\frac{[(0.799 \text{ ف}) - 0.222] \text{ لو}}{0.052} = K_m$$

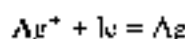
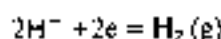
$$10^{-10} \times 1.82 = K_{sp}$$

المثال ١٠-١٣ :

محلول NaI تركيزه 2×10^{-2} م من مشبع بمادة AgI استعمل ليكوّن جزء من الخلية التالية (بعد وصول حالة الاتزان) :



فإذا كان جهد هذه الخلية 0.48 فولت ، احسب قيمة K_{sp} لمادة AgI
يكتب تفاعلي نصفي الخلية كما يلي

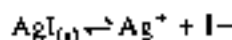


$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Ag}^+/\text{AgI}}$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Ag}^+/\text{AgI}} = 0.48 \text{ فولت}$$

$$0.48 \text{ فولت} = 0.00 \text{ فولت} - E_{\text{Ag}^+/\text{AgI}} = -E_{\text{Ag}^+/\text{AgI}}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgI}} = 0.48 \text{ فولت}$$



$$[\text{I}^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ م} - 10^{-10} \times 1.82 = 2 \times 10^{-2} \text{ م}$$

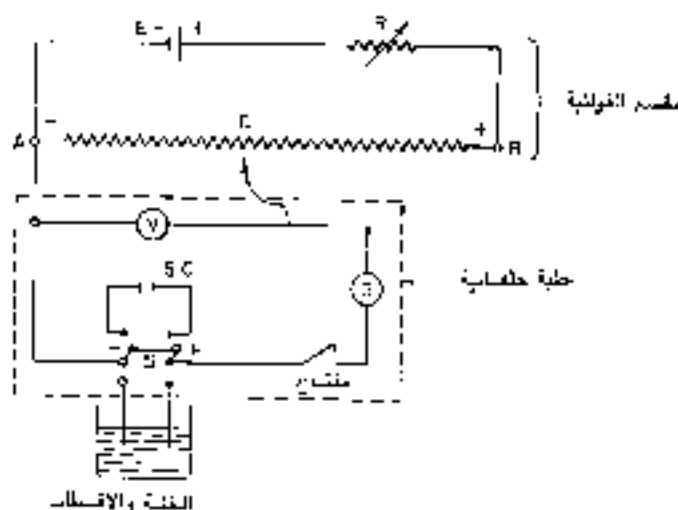
$$[\text{Ag}^+] = 1.82 \times 10^{-10} \text{ م}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.82 \times 10^{-10} \times 2 \times 10^{-2} = 3.64 \times 10^{-12}$$

قياس الجهد Measurement of Potential

عند استخدام فولتميتر التيار المستمر (direct current voltmeter) (كما يظهر في الشكل ١٠-٢) ، فإنه يلزم ألا يمر تيار صغير حتى يمكن تشغيله . وأن مرور تيار خلال الخلية ، سيؤدي إلى تغيير في تركيز الأيونات المتفاعلة ، الأمر الذي يؤدي إلى تغيير في جهد الخلية . ويؤثر أيضاً على جهد الخلية : عامل آخر ناتج عن المقاومة الداخلية للخلية ، التي تؤدي

بدورها إلى تولّد جهد اتحدار أومي (Ohmic potential drop) معاكس للجهد الناتج عن قطبي الخلية . وهكذا ، فانطريقة الصحيحة لقياس جهد الخلية ، هي التي يتم فيها القياس عندما تكون شدة التيار المار صغيرة جداً ؛ بحيث لا تكاد تذكر . والجهاز الذي يستخدم لقياس صحيح للجهد هو مقياس الجهد (Potentiometer) .



الشكل ١٠-٥ : مقياس جهد بسيط E منبع الفولتية ، R مقاومة متغيرة ، C سلك متزلّق ، V فولتمتر ، G جلفانوميتر ، S مفتاح تحويل ، S.C خلية قياسية .

ويبين الشكل ١٠-٥ ، مخططاً لمقياس جهد بسيط . ويمكن تقسيم هذا الجهاز إلى جزئين هما : مقسّم الفولتية Voltage divider والجزء الذي يحوي الخلية الجلفانية وهو موضح داخل الخط المتقطع (الشكل ١٠-٥) .

ومُقَسِّم الفولتية عبارة عن جهاز بعضي فولتية متغيرة القيمة باستمرار حيث تتراوح ما بين المصغر (عندما تطبق نقطة C على نقطة A) والقدرة الكلية للبطارية (عندما تطبق نقطة C على نقطة B) . وتتكون الأجزاء الرئيسية في مقسّم الفولتية من بطارية موصولة مع المقاومة AB ، التي يتحرك عليها الملامس المتزلّق C. Sliding contact . ويعمل الفولتمتر على قياس الفولتية الناتجة بين نقطتي A و C . وحيث أن تياراً سيمرّ خلال المقاومة AD ، وباستخدام قانون أوم ، يمكن استنتاج أن :

$$E_{AB} = E_{AC} \frac{R_{AC}}{R_{AB}} \quad (١٠-٢٣)$$

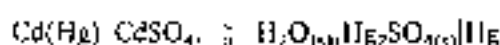
وهذا يعني ، أن الفولتية الناتجة هي فولتية متغيرة .

وتوصل الخلية الجلفانية إلى AC بطريقة ما بحيث يكون جهدها وجهد بطارية مقسّم الفولتية متعاكسين ، وفي الوقت نفسه يكون جهد البطارية مساوياً أو أعلى من جهد الخلية المراد قياسه . ويربط كذلك في دائرة الخلية الجلفانية ، جلفانوميتر galvanometer ، على التوازي ، وذلك لقياس التيار المار خلالها ، كذلك يُربط في هذه الدائرة مفتاح طرق tapping Key ، الذي يعمل على اكتمال الدائرة وقطعها ، بصورة متناوبة .

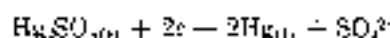
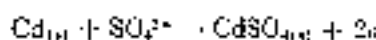
وعند ضبط مقسّم الفولتية على نقطة ما ، مثل E_{AC} ، والضغط على المفتاح ، يمكن حدوث إحدى حالات ثلاث ، اثنان منها يكون عندهما قيمة E_{AC} ، إما أعلى أو أدنى من قيمة حبة E . ففي الحالة الأولى غير الالكترونات من اليمين إلى اليسار ، في حين أنه في الحالة الثالثة يحصل العكس . أما في الحالة الثالثة فتكون قيمة E_{AC} مساوية لقيمة حبة E ، وفي هذه الحالة لا يمر تيار خلال الخلية الجلفانية ، وبالتالي خلال الجلفانوميتر .

وعند استخدام هذا الجهاز عملياً ، يُطرق على انصاع ، ويُحرك الملامس المنزلق C ، حتى يشير الجلفانوميتر إلى عدم سريان تيار ، وعند الوصول إلى هذا التوازن ، تُقرأ قيمة حبة E بالفولتات بواسطة الفولتميتر ، شريطة أن يكون سلك المقاومة AB قد عُيِّرَ (Calibrated) مُسبقاً . هذا ، ويُجدر الإشارة إلى أن مصدر التيار اللازم لتشغيل الفولتميتر عند نقطة الاتزان المذكورة هو اختياري ، وليس الخلية الجلفانية (حيث أن تياراً مُتناه في الصغر هو الذي يسري في الخلية الجلفانية) . ويلزم تشغيل مقاييس الجهد بطريقة ناجحة (كما في الشكل ٥-١٠) ، أن يوصل دوائها الموجب والسالب مع كل من القطب الموجب والقطب السالب للخلية الجلفانية على التوالي

ويمكن تقييم أو معايرة (Standardization) مقياس الجهد بوضعه مع خلية وستون Weston Cell ، التي تتميز بمقدرتها على تزويد قوة دافعة كهربائية (electromotive force) معروفة بدرجة عالية من الصحة ، وبمكة الاستعادة reproducible . وبين الشكل ٥-١٠ نموذجاً تخطيطياً لهذه الخلية . وهي عبارة عن نموذج لخلية جلفانية ، يمكن تمثيلها على النحو التالي :

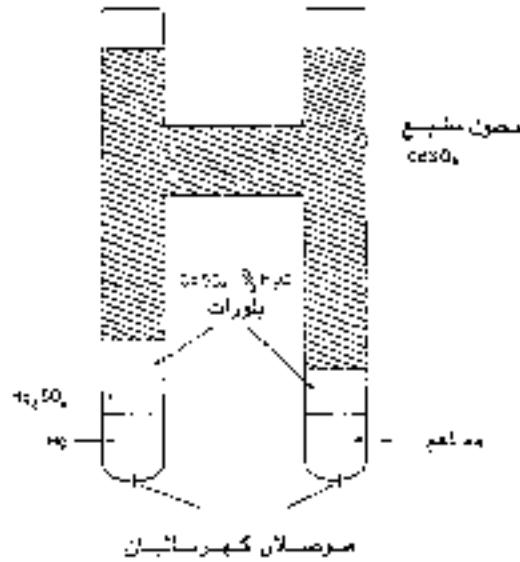


وتحدث فيها التفاعلات التالية عند تشغيلها :



ويكون جهد هذه الخلية 1.0183 فولت عند $25^\circ C$.

ويتضمن مقياس الجهد المشار إليه في الشكل ٥-١٠، خلية وستون وهي خلية قياسية وقد أُشير لها بالرمز SC (Standard Cell) . والغرض من ربط الخلية القياسية هذه بمقياس الجهد ، هو أن يمكن تعيير السلك المنزلق (AB) Sliding Wire ليقرأ بالفولتات مباشرة . هذا ، ويمكن ضبط قيمة المقاومة حتى يقرأ الفولتميتر ، فولتية مقدارها 1.0183 فولت . وإذا أُدخلت الخلية المراد قياس جهدها في الدائرة الكهربائية ، وتمت القياسات بالطريقة المذكورة سابقاً ، فإنه يمكن بذلك تعيين فولتية هذه الخلية .



الشكل ٩-١٠ : خلية وستون قياسية مشبعة .

ويعتمد جهد خلية وستون على درجة الحرارة ، إذ يتغير هذا الجهد بمقدار 0.0001 فولت لكل زيادة مقدارها درجة مئوية واحدة . ويعزى هذا التأثير غالباً إلى تأثير ذائبية كل من $CdSO_4$ و Hg_2SO_4 بالحرارة . وكذلك فإن حبة وستون حساسة جداً لمرور التيار الكهربائي ، ولذا يجب أن تكون فترة إدخالها في الدائرة تكهربائية قصيرة جداً لمرور تيار كهربائي فيها لفترة طويلة سيؤدي إلى تغيير التراكيز فيها ، الأمر الذي يؤدي إلى تغيير في جهدها .

Reference-Indicator Electrodes

أقطاب المقاومة وأقطاب الكشف

يكرر استخدام مقياس الجهد لقياس جهد الخلية $Zn-Cu$ (الشكل ٩-١٠) . وإذا تغير تركيز أي من Zn^{2+} أو Cu^{2+} أو كليهما ، فإن جهداً حديداً سيقراً هذه الخلية ، وذلك لتغير جهد الخلية مع تغير التركيز وفقاً للمعادلة التالية :

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{فـ} \quad 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 0.763 \quad \text{فـ}$$

وحيث أنه يمكن التوفيق بين عدد لا نهائي من تراكيز أيوني Cu^{2+} و Zn^{2+} في مجموعات ثنائية بحيث تعطي الجهد الخلوي نفسه ، فإنه من غير الممكن استنتاج تركيز أحد الأيونين بمعرفة جهد الخلية فقط ، أما إذا عُرفت تركيز أحدهما فيمكن بذلك حساب الآخر .

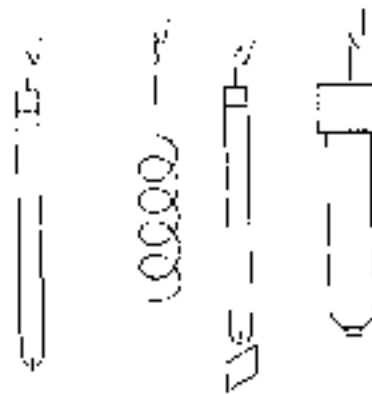
وعموماً ، فإن اهتمام المحلل الكيمائي دائماً ، هو قياس الجهد أو التغير في جهد أحد نصفي الخلية . وحيث أن فولتية الخلية ككل هي التي يمكن قياسها عملياً فقط ، فإن جهد أحد نصفي الخلية يمكن قياسه فقط إذا ظلت فولتية النصف الآخر للخلية ثابتة ، ويمكن إعادة ثباته ، وذلك لفترة طويلة من الزمن مع عدم التأثير بأي تعبير في تركيب محلول الخلية كنها ، ويسمى القطب الذي يُكوّن نصف الخلية هذه ، قطب المقارنة Reference electrode . فنقطب الهيدروجين

المعياري مثلاً ، بعد قطب مقارنة وقد استخدم على مدى واسع ، كما ذكرنا سابقاً في هذا الفصل ، لتعيين جهود الاختزال القياسية لكل من القطبين Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu ، ومع ذلك فإن استخدامه مرهق إذا استعمل في التطبيقات الروتينية .

أما القطب الآخر الذي يكمل الخلية بجانب قطب المقارنة فيدعي ، قطب الكشف Indicator electrode ، ويجب أن يكون أي تغير في استجابته وهنا يتغير تركيز نوع محدد من الأيونات داخل محلول الخلية ، وأن يكون هذا التغير في الاستجابة قابلاً للانعكاس ، وينبع معادلة نرنست . وعموماً ، فإن قطب الكشف يجب أن يجمع الإلكترونات في الخطوة التي تحدد جهده Potential determining step شريطة أن لا تتداخل تفاعلات جانبية مع تفاعلاته الأساسية .

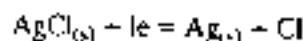
أقطاب الكشف Indicator Electrodes

هناك أنواع متعددة ومختلفة من أقطاب الكشف . فكثر من الفلزات مثل الفضة ، والنحاس ، والرصاص ، والكاديوم ، والزئبق لها القدرة على المشاركة في عمليات تبادل الإلكترونات القابلة للانعكاس (reversible electron exchange) وبذلك يمكنها أن تعمل كأقطاب كاشفة لأيونات . وأكثر هذه الفلزات أهمية هو الزئبق (أنظر الفصل التاسع والعشرون) . وعموماً ، فإن معظم الفلزات الشائعة الأخرى ما عدا الفلزات النبيلة لا تفي بشروط أقطاب الكشف في التطبيقات العادية ، وذلك لأن طبقة من أكسيد الفلز ستغطي سطحه ، هذا بجانب بعض الخصائص السطحية الأخرى . الأمر الذي يجعلها غير قادرة على مبادلة الإلكترونات . ونعد الفلزات النبيلة خاملة كيميائياً ، وعليه فيمكن استخدامها كأقطاب مجمعة collector electrodes في حالة التفاعلات نصف الخلية التي تتضمن أيونات أو غازات . ويشيع في الغالب استخدام كل من البلاتين والذهب من بين جميع الفلزات النبيلة . وتكون الأقطاب الفلزية عادة على شكل سلك أو شريط أو زر مثبتة في قطعة من البلاستيك أو الزجاج (أنظر الشكل ٧-١٠)



الشكل ٧-١٠ : نماذج لطرق تصميم بعض الأقطاب .

ويمكن أن تعمل كثير من الفلزات كأقطاب كشف للأيونات السالبة التي تكون راسب شحنة الذرسان مع الأيونات الموجبة لهذه الفلزات . واستخدام قطب الفضة للكشف عن أيون الكلوريد هو نموذج لهذه الأقطاب . فحال تشبع محلول القطب بمادة AgCl شحنة الذرسان تتكون طبقة من AgCl على سطح تلك الفضة ، ويستجيب بذلك لتغيرات تركيز Cl^- وفقاً للتفاعل التالي :

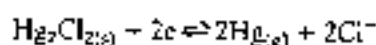


ويتوافر أيضاً كثير من أقطاب الكشف الأخرى ، التي أصبحت مهمة جداً للمحلل الكيميائي ، نستخدم في طرق قياس الجهد الحديثة . وسيتأقش موضوع هذه الأقطاب في الفصل الثالث عشر تحت عنوان الأقطاب الانتقائية للأيونات . Ion-selective electrodes .

Reference Electrodes-Saturated Calomel Electrode

أقطاب المقارنة - قطب الكالوميل المشبع

يمكن استخدام عدة أقطاب لتقوم بعمل أقطاب مقارنة ، ومن أبرزها وأكثرها استعمالاً قطب الكالوميل . ويظهر الشكل ١٠ - ٨ نموذجاً لقطب الكالوميل التجاري المستعمل في المختبرات . ويمثل التفاعل نصف الخلوي المصاحب لعمل هذا القطب عن النحو التالي :



وعليه فإن جهد هذا القطب يعطي بالمعادلة التالية :

$$E = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cl}^-]$$

حيث يعبر عن تركيز أيون الكلوريد بوحدات الجزيئية بدلاً من استخدام الفعالية . وإذا أُشيع محلول هذا القطب بمدة KCl فإنه يدعى عندئذٍ قطب الكالوميل المشبع ، ويشار له عادة بالرمز (SCE) . ونجد الإشارة إلى أنه يمكن استخدام هذا القطب بتركيز مختلفة من KCl ، وذلك لأن جهده يتوقف على تركيز أيون الكلوريد (أنظر الجدول ١٠ - ١) .



الشكل ١٠ - ٨ : نموذجين لقطب الكالوميل (أ)

قطب الكالوميل تجاري (ب) قطب الكالوميل مشبع

يمكن تحضيره في المختبر .

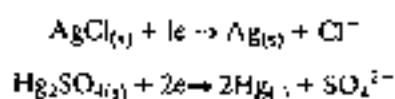
وبصرف النظر عن تركيز محلول KCl فإن محلول قطب الكالوميل يجب أن يكون دائماً مشبعاً بمادة Hg_2Cl_2 ويعد SCE أسهل الأقطاب للتحضير وأكثرها استخداماً ، ونظراً لحالة الإشباع المذكورة ، فإن تغير درجة الحرارة سيؤدي إلى تغير في جهد SCE أكبر بكثير من ذلك التغير الذي يحدث في أقطاب KCl - كالوميل الأخرى .

الجدول ١-١٠ : جهود بعض أقطاب المقارنة

القطب	الشروط	الجهد (ف) مقارنة مع NHE عند ٢٥°م
زئبق - كلوريد زئبقوز	KCl (مشبع)	+ ٠.٢٤١٢٠
	١.٠ مـ KCl	+ ٠.٢٨٠١٠
	٠.١٠ مـ KCl	+ ٠.٣٣٣٧
فضة - كلوريد فضة	KCl (مشبع)	+ ٠.١٩٩
	١.٠ مـ KCl	+ ٠.٢٣٧
	٠.١٠ مـ KCl	+ ٠.٢٩٠
زئبق - كبريتات زئبقوز	K_2SO_4 (مشبع)	+ ٠.٩٤
	٠.١٥ مـ H_2SO_4	+ ٠.٦٨

أقطاب مقارنة أخرى Other Reference Electrodes

هناك قطبان آخران يمكن استخدامهما كأقطاب مقارنة وهما : قطب فضة - كلوريد فضة Silver-Silver Chloride وقطب زئبق - كبريتات زئبقوز Mercury-Mercurous sulfate ، وتفاعلا نصفى خلايا هذين القطبين على التوالي هما :



وعند تطبيق معادلة نرنست على التفاعلين المذكورين ، يتبين أن جهديهما يتوقفان على تركيزي كل من Cl^- و SO_4^{2-} على التوالي ، تماماً مثل حالة SCE. ويمكن استخدام كل من هذين القطبين تحت ظروف الإشباع مثل SCE ويُظهر الشكل (٩-١٠) نموذجاً تخطيطياً لقطب $Ag|AgCl$ الذي يعد القطب الثاني أهمية في التطبيقات بعد SCE . ويبين الجدول ١-١٠ جهود هذين القطبين تحت ظروف مختلفة .



الشكل ٩-١٠ : نموذج تخطيطي لقطب المقارنة : فضة - كلوريد فضة $Ag|AgCl$.

الشروط الواجب توافرها في أقطاب المقارنة Criteria for Reference Electrodes

يجب أن تتوفر عدة معايير في قطب المقارنة حتى يمكن استخدامه لهذا الغرض ، ومن أهمها ما يلي :

- ١ - أن يحضر القطب بسهولة ومن مواد متوفرة بسهولة
 - ٢ - أن يصل القطب إلى قيمة جهده المتوقعة بسرعة ، وتكون هذه القيمة صحيحة ، ويمكن الاستعانة .
 - ٣ - أن يظل جهد القطب ثابتاً ، على مدى فترة تخزين طويلة .
 - ٤ - أن لا يتأثر القطب بالتأثير الحراري (Thermal Hysteresis) .
 - ٥ - أن يكون التغير في جهد القطب الذي يقابل تغيراً في درجة الحرارة مقداره $1^{\circ}C$ معلوماً ، ومن الممكن إعادته ، حيث يلزم أحياناً في بعض التجارب تسخين القطب أو تبريده . فإذا أعيد القطب ثانية إلى درجة حرارته الأصلية أمكن الحصول على الجهد الأصلي .
 - ٦ - يجب أن يكون بمقدور القطب مقاومة تيار صغير مارب لفترة قصيرة من الزمن ، بحيث لا يسبب ذلك حدوث تغير في جهده . وإذا تم توافر هذا الشرط ، يوصف القطب بتميزه باستقطابية قليلة (Low Polarizability) .
- هذا ، ويجب أن تؤخذ جميع الاعتبارات المذكورة أعلاه بعناية فائقة عند تحضير قطب المقارنة ، حيث يلزم تحضير مثل هذا القطب في المختبر في كثير من التطبيقات الكهروكيميائية التي يتعدى فيها استخدام قطب المقارنة المتوافر تجارياً .

الأنظمة البيولوجية Biological Systems

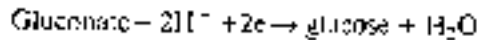
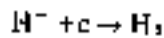
إن مبادئ التأكسد والاختزال حيوية لفهم كثير من العمليات البيولوجية . فمثلاً ، يمكن أن تتخذ إزاحة الهيدروجين أو فقدان الإلكترونات من أي نظام بيولوجي كأساس لدراسة التأكسد في هذه الأنظمة . وربما يكمن الفرق الرئيسي بين الأنظمة البيولوجية وتلك التي وُصفت في هذا الفصل ، في الدور الذي تلعبه الانزيمات Enzymes ، حيث تقوم الانزيمات بفعالية حفزة في الأنظمة البيولوجية . وعليه فإن الدراسات التي تتعلق بعمليات التأكسد والاختزال البيولوجية يجب أن تتضمن أيضاً دراسات عن خصائص تلك الانزيمات .

يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعلات الخاصة ، وحساب ثوابت الاتزان في كل تفاعل ، كذلك حساب الجهود بثلاثة كل من التركيز وقيم pH (من معادلة نرنست) وجهود الخلايا أيضاً . والمبرق التوحيد بين هذه الحسابات وتلك المستخدمة في هذا الفصل لا يتعدى كون التفاعلات هنا خاصة بالأنظمة البيولوجية .

هذا ولا يمكن التعرض هذا الفرع الهام من الكيمياء الحيوية في هذا المجال الضيق . وبالإستناد إلى الملاحظات المختصرة السابقة يظهر أن معرفة المبادئ الأساسية للتأكسد والاختزال أمر هام لفهم بعض جوانب التفاعلات البيولوجية .

الجدول ١٠-٢ : جهود الاختزال القياسية لبعض الأنظمة البيولوجية"

النظام	E ⁰ (فولت) (pH=٧ عند ٣٠°م)	E ⁰ (فولت) (pH=٧ عند ٣٠°م)
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	١.٢٢٩ -	٠.٨١٦ +
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	٠.٧٧١ +	٠.٧٧١ +
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	٠.٦٥٢ +	٠.٦٥٢ +
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	٠.٥٣٦ +	٠.٥٣٦ +
Cytochrome-a $Fe^{3+} + e \rightarrow$ Cytochrome-a Fe^{2+}	٠.٢٩٠ -	٠.٢٩٠ +
Cytochrome-c $Fe^{2+} + e \rightarrow$ Cytochrome-c Fe^{3+}		٠.٢٥٠ -
2,6-Dichlorophenolindophenol + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ reduced 2,6-dichlorophenolindophenol		٠.٢٢٢ +
Dehydroascorbate + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ ascorbate	٠.٣٩٠ +	٠.٠٦٠ +
Fumarate + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ succinate	٠.٤٣٣ +	٠.٠٣١ +
Methylene blue ⁺ + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ leuco methylene blue H ⁺	٠.٥٣٢ +	٠.٠١١ +
FAD + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ FAD ₂ H		٠.٠٦ -
Oxalalacetate + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ malate	٠.٣٣٠	٠.١٠٢ -
Pyruvate + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ Lactate	٠.٢٢٤٤	٠.١٩٠ -
(Cyst-S) ₂ + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ 2cysteine-SH		٠.٢٢ -
(Glutathione-S) ₂ + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ 2 glutathione-SH		٠.٢٣ -
Safranine-T + 2e $\rightarrow$ leucosafranine ⁺ T	٠.٢٣٥ -	٠.٢٨٩ -
Acetoacetone + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ L-β-hydroxybutyrate		٠.٢٩٣ -
(C ₆ H ₅ S) ₂ + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ 2C ₆ H ₅ SH		٠.٣٠ -
DPN ⁺ + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ DPNH(H ⁺)	٠.١٠٧ -	٠.٣٢٠ -
Xanthine + 2H ⁺ + 2e $\rightarrow$ hypoxanthine + H ₂ O		٠.٣٧١ -



٠,٠٠٠ ر

٠,٢٠ ر

٠,٤٥ ر

٤. تُعرّف الظروف القياسية في العلوم الصحية بأن قيمة pH تكون ٧.

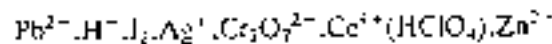
الأسئلة :

١ - ما المقصود بالعبارات التالية : تأكسد ، اختزال ، عامل مؤكسد ، عامل مختزل ، التحليل الكهربائي ، الخلية الجلفانية ، نصف خلية .

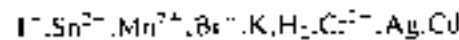
٢ - قارن بين جهد القطب القياسي وجهد القطب الصغيفي .

٣ - ما المتغيرات التي تُعرّف جهد الاختزال القياسي .

٤ - رتب الآتية حسب الزيادة في قدرتها على الأكسدة :



٥ - رتب الآتية حسب الزيادة في قدرتها على الاختزال :



٦ - أذكر سبب عدم إمكانية قياس جهد القطب المطلق .

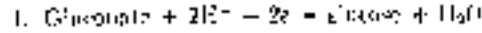
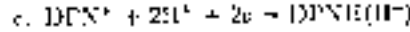
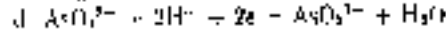
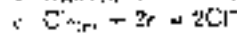
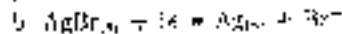
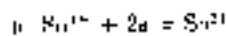
٧ - ما دلالة الإشارة في قيمة جهد الخلية المحسوب نظرياً ؟

٨ - ما دلالة أن تكون قيمة فولتية خلية صغراً ؟

٩ - ما أهمية تبنى مجموعة من المصطلحات لكتابة الخلايا وتفاعلاتها وحساب جهودها ؟

١٠ - ما أهمية معادلة نرنست ؟

١١ - اكتب معادلة نرنست لكل من التفاعلات نصف الخلية التالية :



١٢ - شرح ماذا يمثل جهد نصف الخلية : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ بالحامضية .

١٣ - بين كيف تؤثر الحامضية على قدرة As_2O_3 للاختزال .

١٤ - بين كيف تؤثر الحامضية على قدرة IO_3^- للاكسدة .

١٥ - ما تأثير القاعدية على قدرة Na_2AsO_4 للاختزال ؟

- ١٦ - بين كيف تؤثر درجة الحرارة على جهد الاختزال القياسي
- ١٧ - ما المقصود بالجسر المنحني ، وما الغرض الذي يستخدم من أجله ؟
- ١٨ - بين ماذا يحدث في جهد اختزال نصف الخلية $Ag | Ag^+ (10^{-1} M)$ ، عند إضافة NaI لها
- ١٩ - أثبت صحة المعادلة التالية بالرجوع إلى نصفي الخلية الموضحة في المثال ٩-١٠

$$-\frac{(E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}})n}{0.059} = K \text{ لو}$$

$$\frac{(0.700 - 0.93) 6}{0.059} =$$

- ٢٠ - أثبت العبارة التالية : إن التفاعل بين $H_2C_2O_4$ و $S_2O_8^{2-}$ هو تفاعل تحللي كيميائي مفيد لتحديد $H_2C_2O_4$ بالمعايرة ، وذلك لأن ثابت الاتزان كبير جداً .
- ٢١ - صف طريقة عمل مقياس الجهد البسيط .
- ٢٢ - ما المقصود بخلية وستون ؟
- ٢٣ - ما الفرق بين قطب المقارنة وقطب انكشاف ؟
- ٢٤ - بين لماذا لا يعد سلك الحديد Fe قطباً حسابياً مناسباً في نصف الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+} .
- ٢٥ - اختر كتاباً في الكيمياء التحليلية من المكتبة وابحث فيه عن نظامين بيولوجيين يحدث فيهما تأكسد واختزال .

المسائل Problems :

- ١ - اكتب التفاعلات الخلية موزونة ، واحسب الجهود القابلة لكل من الخلايا التالية على بأنها في ظروف القياسية .

- $Zn | Zn^{2+} || Ni^{2+} | Ni$
- $Pt, H_2 | H^+ || Br_2, Br^- | Ag$
- $Pt, Sn^{2+}, Sn^{4+} || Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ | Pt$
- $Pt, I^- || I_2 || MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ | Pt$
- $Pt | Br^-, Br_2 || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$
- $Pt | S_2O_8^{2-}, S_2O_4^{2-} || I_2, I^- | Pt$

- ٢ - احسب جهد الاختزال المتولد عن سلك بلاتين Pt في كل من أصناف الخلايا التالية (افترض أن المحلول تكون جميعه additive) :

- عند مزج ٢٥٠ مل من $0.100 M Fe^{2+}$ مع 40.0 مل من $0.100 M Fe^{3+}$.
- عند مزج 30.0 مل من $0.100 M Cr_2O_7^{2-}$ مع 10.0 مل من $0.100 M Cr^{3+}$ عند pH ثابتة مقدارها ٢ .
- عند تمرير H_2 تحت ضغط ١٨ جوي من خزان محلول pH له ٤.٥ .

* إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

د - عند مزج ٣٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص في Ti^{3+} في H_2SO_4 الذي تركيزه ٤ ص مع ١٠٠ مل من ٠.٧٥٠ ص Ti^{4+} في H_2SO_4 الذي تركيزه ٤ ص .

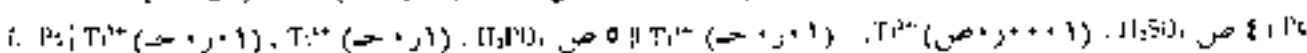
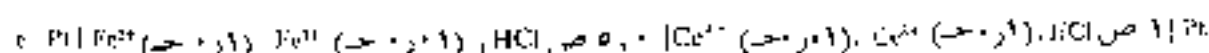
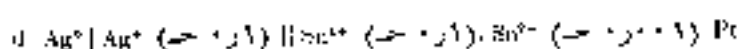
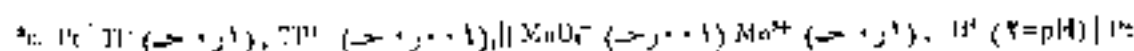
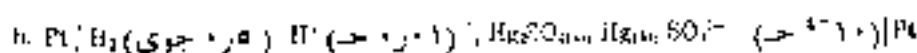
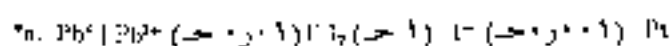
هـ - عند مزج ٣٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Co^{2+} في ١ ص H_2SO_4 مع ١٥٠ مل من ٠.٠١٠ ص Co^{3+} في ١ ص H_2SO_4

٣ - احسب جهد الاحتزال نصف الخلوي المتولد على سنك في ٨ مغموس في كل من المحاليل التالية على التوالي :
 أ - ٠.٠١٠ ص $AgNO_3$.

ب - ٠.٣٠٠ ص NaI مشبع بمادة AgI .

ج - ٠.٠١٥ ص Na_2SO_4 مشبع بمادة Ag_2SO_4

٤ - أكتب التفاعل الخلوي موزوناً ، واحسب جهد اخلية تم ثابت الاتزان وتسا فيها إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا ، لكل من الخلايا التالية :

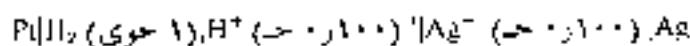


٥ - احسب عدد حرمانات $FeCl_3$ اللازم إصافتها إلى ٤٠٠ مل من ٠.٤٠٠ ص Fe^{2+} للزيادة في HCl الذي تركيزه ١٠ ص حتى يصبح جهد الاختزال على سنك Pt مغموس في المحلول + ٤.٥٠ ف .

٦ - احسب كم جراماً لكل لتر من محلول $CrCl_3$ يجب إصافتها إلى نصف الخلية الذي يحتوي على ٠.١ ص $K_2Cr_2O_7$ حتى يصبح الجهد ٠.٤٩ ف .

٧ - احسب ثوابت الاتزان للتفاعلات الخلوية في الخلايا المبينة في السؤا ١ .

٨ - احسب جهد الخلية التالية .



بعد إجراء كل من التعديلات التالية (افرض أن حجم محلول نصف خلية مساوياً للآخر)

أ - إضافة ٠.١٠٠ مول $NaOH$ إلى نصف الخلية الأيسر

ب - إضافة ٠.١٠٠ مول $NaCl$ إلى نصف الخلية الأيمن .

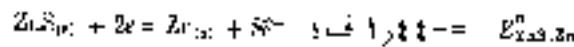
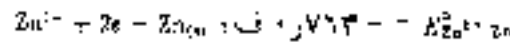
ج - إضافة ١ جم من مسحوق Ag إلى نصف الخلية الأيمن .

د - بعد إنقاص ضغط غاز الهيدروجين إلى ٠.١ جوي .

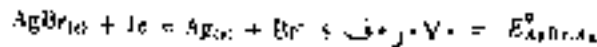
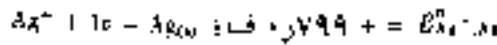
هـ - بعد إضافة ٠.١٠٠ مول $AgNO_3$ إلى نصف الخلية الأيمن .

و - بعد إضافة ٥٠٠ مل H_2O إلى نصف الخلية الأيسر .

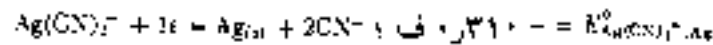
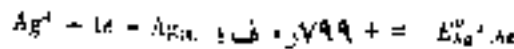
٩ - احسب ثابت الاذابة لمادة ZnS من المعلومات التالية :



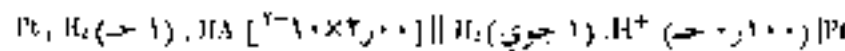
١٠ - احسب ثابت الاذابة لمادة AgBr من المعلومات التالية :



١١ - احسب ثابت التكوّن للأيون المعقد $Ag(CN)_2^{-}$ من المعلومات التالية :



١٢* - إذا علمت أن جهد الخلية التالية ٢٥٠ فولت :

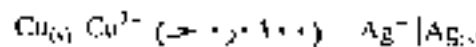


فاحسب K_a للحامض الضعيف HA.

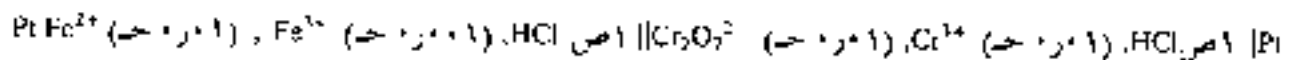
١٣* - احسب التركيز النهائي للأيون Fe^{2+} في محلول حُضِرَ بمزج ٤٠ مل من كل من ٠.٠٥٠ م ص Ce^{4+} و ٠.٠٥٠ م ص Fe^{2+} .

ص Fe^{2+} افرض أن الحامضية ثابتة بوجود HCl الذي تركيزه ١ ص.

١٤* - إذا علمت أن جهد الخلية التالية ٤٦٣ فولت ، فاحسب تركيز Ag^{+} في نصف الخلية التالية :



١٥ - تنبأ بالتأثير النوعي لكل من الأتية على الخلية :



أ - إضافة ٢ جم من $FeCl_3$ إلى نصف الخلية الأيسر .

ب - إضافة ٢ جم من $FeCl_3$ إلى نصف الخلية الأيسر .

ج - إضافة ٢ جم من $K_2Cr_2O_7$ إلى نصف الخلية الأيمن .

د - إضافة ٢ جم من $CrCl_3$ إلى نصف الخلية الأيمن .

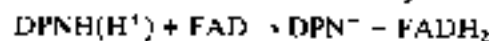
هـ - معادلة ٩٩٪ من الحامض الموجود في نصف الخلية الأيمن .

و - إضافة ١٠٠ مل ماء إلى نصف الخلية الأيمن .

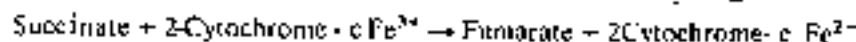
ز - إضافة ١٠٠ مل ماء إلى نصف الخلية الأيسر .

١٦* - احسب مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية لأكسدة ثنائي فوسفويريدين بيكليوتاييد diphospho pyridine nuc-

leotide (DPN) بمادة فلافين أدنين ثنائي نيكليوتاييد (FAD) عند $V = pH$.



١٧ - احسب ثابت الاتزان وتنبأ فيما إذا كان التفاعل التالي يحدث تلقائياً عند $pH = 7$:



الفصل الحادي عشر

معايير التأكسد والاختزال

Oxidation-Reduction Titrations

Introduction: مقدمة

إذا كان تفاعل التأكسد والاختزال مستخدماً في عمليات المعايرة ، فيجب أن تتوفر فيه المتطلبات العامة نفسها التي طُبقت على طرق المعايرات الناجحة الأخرى . وعليه ، فيجب أن يكون هذا التفاعل سريعاً ومستمر حتى الاكتمال ، ويتفق مع حسابات كيميائه (Stoichiometry) ، وبجانب ذلك يجب أن تتوفر طريقة لتكشف عن نقطة نهاية المعايرة . وهناك الكثير من الأيونات غير العضوية التي يمكنها أن تتخذ أكثر من حالة تأكسد واحدة مستقرة ، وغالباً ما تُعين هذه الأصناف بمعايير التأكسد والاختزال . وبالمثل ، فهناك بعض المجموعات الوظيفية العضوية يمكن أن تتأكسد أو تُختزل كيميائياً ، وبالتالي فيمكن تحليلها بطريقة المعايرة المذكورة . وسندرس في هذا الفصل معايير التأكسد والاختزال الممكنة عملياً ، وكذلك عملية الكشف عن نقطة النهاية بواسطة الدلائل اللونية وطرق قياس الجهد .

وعموماً ، فإن سرعة تفاعلات التأكسد والاختزال تميل للبطء ، وغالباً ما تتوقف إمكانية استخدام التفاعل في التطبيقات العملية على توافر حفّاز مناسب . فمثلاً ، إن أفضل طريقة لمعايرة محلول Ce^{4+} هي المعايرة مع المادة القياسية الأولية ، As_2O_3 ، (يُستخدم ثلاثي - ١ ، ١٠ - فينا ثرولين حديد (II) $(tris-1,10-phenanthroline iron(II))$ كدليل هذه المعايرة . ونظراً لأن هذا التفاعل بطيء جداً ، فإن النتائج التي يحصل عليها تكون غير مرضية ، ولكن ، عند إضافة O_2 كحفّاز لهذا التفاعل ، فإنه سيجري بسهولة ، وبالتالي يتم الحصول على عملية تقييس صحيحة . هذا ، وليس من السهولة التعميم باختيار مجموعة معينة من العوامل الحفازة المفيدة هذه التفاعلات ، إذ أن بعض هذه التفاعلات تُحفّز بحامض وبعضها بقاعدة وأخرى بالأيونات الفلزية . وهناك أيضاً تفاعلات سريعة لا تحتاج إلى عوامل حفازة ، مثل تلك التي تحدث بين كل من الأزواج التالية : $I_2 - S_2O_8^{2-}$ ، $Br^- - BrO_3^-$ ، $Ce^{4+} - Fe^{2+}$ وغيرها .

Titration Curve منحنى المعايرة

يُصنف منحنى معايرة التأكسد والاختزال ، التغير في تركيز النصف المراد تعيينه ، وذلك بدلالة المادة المعايرة . وحيث أن معادلة نرنست تربط بين التركيز والجهد ، فيمكن بذلك تمثيل منحنى معايرة التأكسد والاختزال برسم العلاقة بين ملترات المادة المعايرة (يمكن أن تكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة .

هذا ، ومن الممكن النسوء شكل منحنى المعايرة قبل إجرائها في المختبر . وتكمن أهمية هذا النسوء في إعطاء معلومات مفيدة تتعلق بالنواحي الكمية للتفاعل .

ويمكن حساب جهد الخلية من الناحية العملية باستخدام معادلة نرنست ، حيث تُحسب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة . وللسهولة ، يستخدم نصف الخلية القياسي H^+/H_2 لنقوم بدور نصف خلية مقارنة ، أما في المختبر ، فيُستخدم قطب الكاترميل المنبع كقطب مقارنة ، وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية

وللايضاح يُستخدم التفاعل بين Fe(II) و Ce(IV) كمثال لبيان الحسابات المذكورة . فإذا أُجريت معايرة Fe(II) مع Ce(IV) في محلول يحوي اَص من H_2SO_4 ، فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يُعطى بالمعادلة التالية :

$$\frac{(E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}})n}{0.0592} = K \quad \text{لو}$$

$$\frac{(1.44 \text{ ف} - 0.68 \text{ ف}) \times 1}{0.0592} = K \quad \text{لو}$$

$$K = 10^{11.1} \times 6.92 = 10^{12.1}$$

وحيث أن قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل قيمة مُفضَّلة جداً (قيمة كبيرة) ، فإن هذا يعني أن التفاعل المذكور يجب أن يستمر حتى الاكتمال

وللايضاح أيضاً ، افترض أن ٤٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} عُوِرت مع ٠.١٠٠ ص من Ce^{4+} بوجود اَص H_2SO_4 . وافترض أيضاً أن قطب المقارنة هو NHE . فحيث أن جهد NHE يساوي صفرأ ، فإن جهد الخلية سيكون مساوياً للجهد المتولد على قطب الكشف .

الجهد الابتدائي Initial Potential

يتكون المحلول الابتدائي للعينة المراد معايرتها من Fe(II) ، وربما كانت هناك كمية محدودة جداً من Fe(III) موجودة في هذا المحلول كنتيجة لأكسدة Fe(II) بالهواء الجوي . وحيث أن تركيز Fe(III) صغير جداً ، فإن حساب جهد الخلية الابتدائي لن يكون له أي معنى حقيقي .

الجهد أثناء المعايرة Potential During the Titration

عند إضافة المادة المعايرة Ce^{4+} يبدأ حدوث التفاعل بينها وبين Fe^{2+} ، فينتكون كميات متكافئة من كل من Fe(III) ، و Ce(III) . ويمكن التعبير عن جهد قطب الكشف ، ون E ، للنظام عند وصوله إلى حالة الاتزان بالمعادلة التالية :

$$E_{\text{ن}} = E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \text{ لو} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \text{ لو} \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ويمكن باستعمال هذه العلاقة ، حساب الجهد عند أي نقطة أثناء المعايرة ، أو بعد المرور بنقطة التكافؤ . وحيث أن ثابت الاتزان ($10^{12.1}$) ثابت مُفضَّل ، حدوث هذا التفاعل ، فإن تركيز Ce(IV) سيكون صغيراً جداً بالمقارنة مع تركيز Ce(III) ، ولهذا السبب ، يمكن حساب الجهد على قطب الكشف من النسبة ، $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

وكنموذج للحسابات ، نفترض أن ١٠٠٠ مل من محلول المدة المعايرة Ce^{4+} قد أُضيفت إلى محلول Fe^{2+} ، ويمكن حساب جهد الخلية عند هذه النقطة على النحو التالي :

$$\begin{array}{rcl} ٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} & = & ٤٠.٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية الابتدائية)} \\ ١٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} & = & ١٠.٠ \text{ ملي مول } Ce^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ \hline & & ٣٠.٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية المتبقية)} \end{array}$$

وحيث أن النسبة المولية بين العامل المختزل والعامل المؤكسد في هذا التفاعل تساوي ١ ، فإن ٣ ملي مول من Fe^{2+} يجب أن تبقى في محلول المعايرة (بعد هذه الإضافة) الذي أصبح حجمه ٥٠ مل . كذلك فإن محلول المعايرة هذا (٥٠ مل) سيحتوي عند هذه النقطة ١٠٠ ملي مول $Fe(III)$. وعليه فيمكن حساب تراكيز كل من Fe^{3+} و Fe^{2+} التي يحتويها هذا المحلول كما يلي :

$$[Fe^{2+}] = \frac{٣٠.٠ \text{ ملي مول}}{٥٠ \text{ مل}} = ٠.٦٠٠ \text{ ج} \quad [Fe^{3+}] = \frac{١٠.٠ \text{ ملي مول}}{٥٠ \text{ مل}} = ٠.٢٠٠ \text{ ج}$$

وبالتالي فإن جهد قطب الكشف $E_{\text{قطب}}$ سَيُحَسَب على النحو التالي :

$$E_{\text{قطب}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{٠.٠٥٩٢}{١} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{\text{قطب}} = ٠.٦٨ - \frac{٠.٠٥٩٢}{١} \log \frac{٠.٦٠٠}{٠.٢٠٠} = ٠.٦٥٢ \text{ ف}$$

نقطة منتصف المعايرة Midpoint of Titration

يمكن حساب جهد الخلية أيضاً عند إضافة ٢٠٠ مل من محلول Ce^{4+} وذلك على النحو التالي :

$$\begin{array}{rcl} ٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} & = & ٤٠.٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية الابتدائية)} \\ ٢٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} & = & ٢٠.٠ \text{ ملي مول } Ce^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ \hline & & ٢٠.٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية المتبقية)} \end{array}$$

وكما سبق وذكرنا ، فإنه يمكن حساب تركيز كل من Fe^{2+} و Fe^{3+} عند هذه النقطة ، والاستنتاج بسهولة أنها متساويان ، أي أن ،

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$$

وعليه فإن جهد قطب الكشف عند هذه النقطة سيجب كما يلي :

$$E_{\text{دك}} = 0.681 - \frac{0.0592}{1} \log 1 = 0.68 \text{ فولت}$$

ويمكن أيضاً بالطريقة نفسها حساب جهد قطب الكشف عند إضافة أي كمية من محلول Ce^{4+} المعايير وذلك قبل الوصول للنقطة النهاية .

جهد نقطة التكافؤ Stoichiometric Point Potential

بما أن الحجم الابتدائي لمحلول عينة Fe^{2+} كان 40.0 مل من 0.100 ص Fe^{2+} والنسبة المولية تلمتفاعلات تساوي 1 ، فإنه يلزم إضافة 40.0 مل من 0.100 ج Ce^{4+} للوصول إلى نقطة التكافؤ . وهكذا فإن كميتي Fe^{2+} و Ce^{4+} المتكونتين عند أي إضافة تكونان متكافئتين ومع أن قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل تعد قيمة مُعَصَّنة إلا أن ذلك لا يعني استمراره حتى النهاية تماماً ، أو بالأحرى فإن تركيز كل من Fe^{2+} و Ce^{4+} لا تساوي صفرًا عند نقطة التكافؤ كما هو متوقع . وبالاعتماد على قيمة كالتفاعل ، يمكن التنبؤ بأن قيمة تركيز كل من هذين الأيونين عند نقطة التكافؤ تكون صغيرة جداً ولكنها لا تساوي صفرًا ، وعليه فيمكن القول بأنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \text{ صفر} \text{ و } [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

هذا ويمكن إيجاد قيمة الجهد المتولد على قطب الكشف عند نقطة التكافؤ لأي من نصفي الخلية (Ce^{4+}/Ce^{3+} أو Fe^{3+}/Fe^{2+}) باستخدام أحد المعادلتين :

$$E_{\text{دك}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{دك}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

حيث $E_{\text{نقطة}}$ هي جهد نقطة التكافؤ . ويجمع هاتين المعادلتين والنعويض بقيمة $[Ce^{4+}]$ و $[Ce^{3+}]$ عن قيم كل من $[Fe^{2+}]$ و $[Fe^{3+}]$ على التوالي
تنتج المعادلة التالية :

$$\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{10^{-0.592}}{1} = 10^{-0.592} \quad \text{أو} \quad \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 10^{-0.592}$$

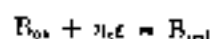
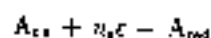
ونبسط هذه المعادلة إلى الشكل التالي :

$$E_{\text{نقطة}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

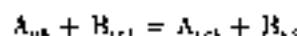
أي أن :

$$E_{\text{نقطة}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2} = \frac{1.68 \text{ فولت} + 1.44 \text{ فولت}}{2} = 1.56 \text{ فولت}$$

ويظهر من هذا المثال ، أن جهد نقطة التكافؤ هو عبارة عن معدل جهد نصفي الخلية اللذين يكونهما التفاعل الحاصل في هذه الخلية . وللتعميم نفترض نصفي الخلية التاليين :



فالتفاعل الخلوي الحاصل في هذه الخلية هو :



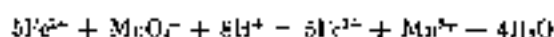
وبالتالي فإنه يمكن حساب جهد نقطة التكافؤ من المعادلة العامة التالية :

$$(1-11) \quad E_{\text{نقطة}} = \frac{n_e E_{\text{A}_{ox}/\text{A}_{red}} + n_e E_{\text{B}_{ox}/\text{B}_{red}}}{n_e + n_e}$$

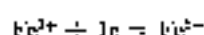
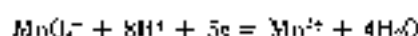
ومن الجدير بالذكر أن المعادلة (١١ - ١) مقصورة فقط على الحالات التي يكون فيها التغير في عدد الإلكترونات عدداً صغيراً ، وأنصاف الخلايا المتكوّنة بسيطة وليست معقّدة . وعليه فيلزم اشتقاق المعادلات التي تعطي جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات الأكثر تعقيداً .

المثال ١١ - ١ :

اشتق المعادلة التي تُعطي جهد نقطة التكافؤ للتفاعل التالي :



إن نصفَي خلية هذا التفاعل هما :



وعند نقطة التكافؤ ، يكون :

$$[\text{Mn}^{2+}] \times 5 = [\text{Fe}^{2+}] \leftarrow [\text{MnO}_4^-] \times 5 = [\text{Fe}^{3+}]$$

كذلك ، فإن جهد نقطة التكافؤ يعطي بإحدى المعادلتين التاليتين :

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]} \text{ لو } \frac{0.0001}{5} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{نقطة}}$$

أو أن ،

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ لو } \frac{0.0001}{1} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{نقطة}}$$

وعند ضرب معادلة نصف الخلية $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ بالعدد ٥ وجمع المعادلتين معاً ينتج أن :

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]} \text{ لو } 0.0001 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0) \times 5 = (E_{\text{نقطة}}) \times 6$$

وبالتعويض ينتج أن :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{MnO}_4^-] \times 5}{[\text{H}^+]^8 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}] \times 5} \text{ لو } \frac{0.0001}{6} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0) \times 5}{6} = E_{\text{نقطة}}$$

$$E_{\text{نقطة}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 \times n_1)}{n} \quad \text{أو} \quad \frac{1}{4[\text{H}^+]^4} \quad (١١-٢)$$

ويظهر من المثال ١١ - ٢ أن جهد نقطة التكافؤ يعتمد على حامضية المحلول ، أي على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول . وتُبسِّط المعادلة (١١ - ٢) إلى المعادلة (١١ - ١) عندما يكون تركيز أيون H^+ مساوياً ١ حد . كذلك يجب الانتباه إلى أنه عندما تكون النسبة المولية للمتفاعلات ليست واحداً ، فإن قيمة جهد نقطة التكافؤ ستعتمد على أحد المتفاعلات أكثر من غيره .

ومع أن معادلة جهد نقطة التكافؤ لكل من التفاعلات المعقدة بحجب المتفاعلات ، إلا أن تطبيق المعادلة (١١ - ١) لأي من التفاعلات مهما كان معقداً ، من الممكن أن يُعطي نتائج معقولة يمكن الاستفادة منها ولو من الناحية النوعية .

حسابات الجهد بعد نقطة التكافؤ Calculations Beyond the Stoichiometric Point

عند إضافة كمية فائضة من Ce^{4+} فإن تركيز الأيون Fe^{3+} سيصبح أكبر بكثير من تركيز الأيون Fe^{2+} أي أن $[\text{Fe}^{3+}] \gg \gg [\text{Fe}^{2+}]$ ، وذلك لأن قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل مُفضَّله . ومع أنه يمكن حساب جهد قطب الكشف عند أي نقطة بعد نقطة التكافؤ من النسبة $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ إلا أنه من الأسهل حساب هذا الجهد من النسبة $\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$ ، والسبب في ذلك هو نفسه ما ذكر في حالة حسابات الجهد قبل نقطة التكافؤ عندما اقترح استخدام النسبة $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ بدلاً من النسبة $\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$.

ويمكن توصيف طريقة حساب الجهد في المثال التالي عند إضافة ٥٠.٠٠ مل من Ce^{4+} (١٠.٠٠ مل زيادة على الكمية اللازمة للوصول إلى نقطة التكافؤ) إلى عينة Fe^{2+} ، وذلك على النحو التالي :

$$\begin{aligned} ٥٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} &= ٥.٠٠ \text{ ملي مول } \text{Ce}^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ ٤٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} &= ٤.٠٠ \text{ ملي مول } \text{Fe}^{2+} \text{ الكمية الابتدائية = كمية } \text{Ce}^{3+} \text{ المتكونة (} \end{aligned}$$

$$٩٠ \text{ مل} \quad ١٠٠ \text{ ملي مول } \text{Ce}^{4+} \text{ (الكمية الزائدة)}$$

وهكذا فيمكن حساب تركيز كل من Ce^{4+} و Ce^{3+} عند هذه النقطة كما يلي :

$$[Ce^{4+}] = \frac{10^{-0.0111} \text{ مولي مول}}{90.0 \text{ مل}} = \frac{10^{-0.444} \text{ مولي مول}}{90.0 \text{ مل}} = 10^{-0.444} \text{ مولي مول} \quad \text{كذلك فإن ،}$$

$$E_{\text{قلا}} = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{قلا}} = 1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{10^{-0.444}}{10^{-0.111}} = 1.40 \text{ فولت} \quad \text{ف.}$$

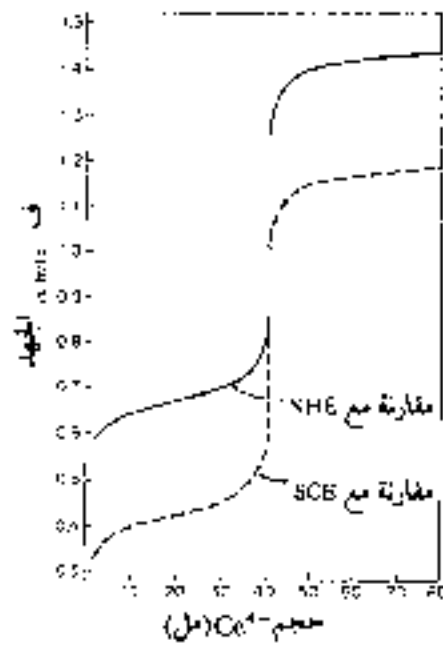
وعند إضافة 8.00 مل من Ce^{4+} فإن ،

$$[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$$

$$E_{\text{قلا}} = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{قلا}} = 1.44 \text{ فولت} \quad \text{ف.}$$

هذا وقد رُسمَ محني المعايرة الكامل للتفاعل المذكور وذلك في الشكل ١١ - ١ . هذا وتجدر ملاحظة أن الجهد يتغير فجأة في منطقة نقطة التكافؤ . ولقد حُسِبَت الجهود عند رسم هذا المنحنى بالمقارنة مع NHE : أما عند حساب الجهود باستخدام قطب مقارنة آخر ، فإن محني المعايرة يكمله سينزاح إلى الأعلى أو إلى الأسفل بالاعتماد على علاقة قطب المقارنة الجديد مع قطب الهيدروجين . فمثلاً ، إذا استُخدمَ قطب الكالوميل المشبع ، فإن المنحنى سينزاح إلى الأسفل بمقدار + 0.344 فولت (انظر المنحنى المنقطع في الشكل ١١ - ١) .



الشكل ١١ - ١ : منحنى معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع المعاير ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} في محلول ١ ص H_2SO_4

ومن المعتاد أن تكون تراكيز المحاليل المستخدمة في معايرات التأكسد والاختزال ٠.١ ص . وإذا استُخدمت محاليل أكثر تخفيفاً فبُرى بسهولة أن الجهد يكون هو نفسه كما لو كان تركيز المحاليل ٠.١ ص وهكذا ، فمع أن التراكيز تُغيّر ، فإن النسبة التي تُكوّن المقدار اللوغاريتمي (في معادلة نرنست) تبقى ثابتة ، وعليه ، فإن الجهد يبقى كما هو ، أي أنه لا يعتمد على التخفيف ومن الناحية العملية ، فإن طرق معايرات التأكسد والاختزال المُستخدمة في التحليل ، لا تُطبّق في محاليل تراكيزها أقل من 10^{-3} إلى 10^{-4} ص .

Completion of Reaction

اكتمال التفاعل

يمكن حساب درجة اكتمال تفاعل تأكسد واختزال ما بمعرفة ثابت الاتزان . وسيُصبح ذلك من مُعايرة Fe^{2+} مع Ce^{4+} في المثال التالي :

المثال ١١ - ٢ .

احسب ملجرامات Fe^{2+} التي تبقى في المحلول بعد نقطة التكافؤ عند معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .

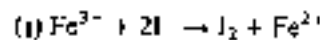
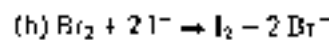
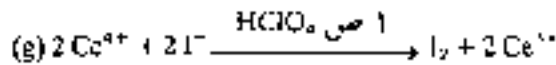
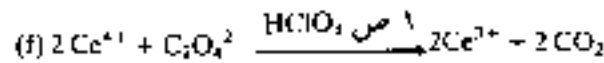
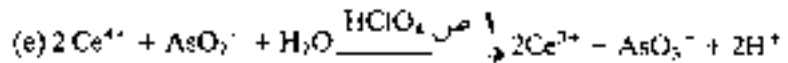
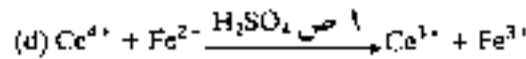
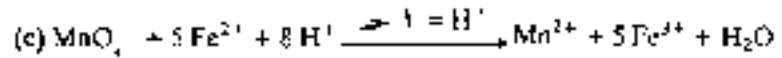
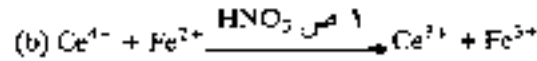
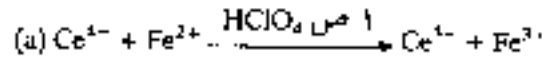
$$\frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}})n}{0.0592} = K_{\text{تو}}$$

$$= 281 =$$

أمثلة على منحنيات المعايرة Examples of Titration Curves

من الممكن التنبؤ نوعياً بشكل منحنى المعايرة ، بطريقة جيدة جداً ، وذلك بحساب الجهد عند ثلاث نقاط أثناء المعايرة ، وهي النقاط التي يتفاعل عندها ٥٠٪ و ١٠٠٪ (نقطة التكافؤ) و ٢٠٠٪ من المادة المحللة . ويُحسب الجهد عند نقطة ٥٠٪ من التفاعل لأي تفاعل تأكسد واختزال ، بمعرفه جهد الاختزال القياسي (الصيغي) للمادة المحللة . ويُحسب جهد نقطة التكافؤ من المعدل الموزون (Weighted average) للجهدي الاختزال القياسي (الصيغي) للمادتين الداخلتين في التفاعل . أما الجهد عند نقطة ٢٠٠٪ من التفاعل فيمكن حسابه بمعرفه جهد الاختزال القياسي (الصيغي) للمادة المتفاعلة . وهكذا فمعرفة جهد الاختزال القياسي (الصيغي) للمتفاعلات هي كل ما يلزم للتنبؤ بشكل منحنى المعايرة . وذلك لأن كلاً من مقدار وحدة الانكسار في منحنى المعايرة (titration break) ستزداد كلما إزداد الفرق بين الجهتين . وإذا لزم الأمر ، فإنه يمكن أيضاً ، حساب ثابت الاتزان للتفاعل من هذه المعلومات القليلة .

هذا ، وعكس توضيح التنبؤ بمنحنيات معايرة التأكسد والاختزال ، بأقل قدر من الحسابات للمعايرات التالية :



وبين الجدول ١١ - ١ ، البيانات اللازمة لرسم المنحنيات الخاصة بهذه التفاعلات ، بينما يوضح الشكل ١١ - ٢ هذه المنحنيات ، التي تظهر عند رسمها على شكل حرف S مائلاً بالنقاط الثلاث المذكورة سابقاً .

وتجدر الإشارة إلى استنتاجات عدة بوضعها الشكل ١١ - ٢ . فمثلاً ، يظهر في الشكل ١١ - ٢ تأثير زيادة قوة

الأكسدة للمادة المعايرة ، حيث يؤدي ذلك إلى اتساع وزيادة حدة الانكسار في الجهد potential break ، مما يلاحظ لمنطقة التكافؤ في منحنى المعايرة . ويظهر أيضاً تأثير ظروف التجربة على المعايرة ، فعلاً تتغير قوة الأكسدة لتسيريوم (IV) ، بتغير الحامض المستخدم كوسط لاجراء التفاعل ، فترداد قوة الأكسدة هذه ، عند استخدام أحماض مختلفة ، طبقاً للترتيب التالي : $HCl < H_2SO_4 < HNO_3 < HClO_4$

وعند كتابة معادلة نرنست لنصف الخلية ، الذي يحوي الزوج Ce^{4+}/Ce^{3+} لا يظهر فيها أي إشارة الى تأثير الحامضية على جهد نصف الخلية . ولكن إذا حصلت تفاعلات (غير تفاعل الأكسدة والاختزال) من شأنها أن تؤدي إلى التقليل من تركيز الأيون Ce^{4+} ، فإن ذلك سيؤدي إلى نقص في جهد نصف خلية وسبب ذلك أن الأيونات السالبة تكون معقدات مع الأيون Ce^{4+} ، الأمر الذي سيؤدي إلى نقص في تركيزه ، وبالتالي التأثير على نصف خلية . وتتدرج قوة تكوين معقد Ce^{4+} مع الأيونات السالبة حسب الترتيب التالي : $Cl^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < ClO_4^-$

وبين الشكل ١١ - ٢ ب ، تأثير زيادة قوة اختزال المادة المحللة على منحنى المعايرة . وكما هو متوقع ، فإنه كلما زادت قوة العامل المختزل يزداد مقدار الانكسار في جهد منطقة التكافؤ في منحنى المعايرة .

ويظهر العكس في الشكل ١١ - ٢ ج ، أي تأثير الزيادة في قوة أكسدة المادة المعايرة على منحنى المعايرة . فعند استخدام المعايير نفسه ، I^- مع عينات مختلفة ، لوحظ أن مقدار الانكسار في منحنى المعايرة يزداد بزيادة قوة الأكسدة للبيئة المحللة ويوضح هذا الشكل أيضاً ، تأثير قوة اختزال المعايير . فعند معايرة Ce^{4+} ، وجد أن الانكسار في منحنى المعايرة يزداد اتساعاً عند استخدام عامل مختزل أقوى من I^- (قارن بين قدرة كل من المعايير I^- و Fe^{2+} على الاختزال) .

الجدول ١١ - ١ : ثوابت الاتزان وكذلك الجهود محسوبة عند ثلاث نقاط لعدد من المعايير

رقم المعيرة	E° معاير	E° متفاعل	K	الجهد (ف)		
				%٢٠٠	%١٠٠	%٥٠
a	$Ce^{4+} + 1.70 +$	$Fe^{2+} + 0.771 +$	١٥٨٩٠	١.7٠	١.٢٤	٠.٧٧١
b	$^{137}Ce^{4+} + 1.6٠ +$	$Fe^{2+} + 0.771 +$	١٤٠٩٠	١.٦٠	١.١٩	٠.٧٧١
c	$MnO_4^- + 1.51 +$	$Fe^{2+} + 0.771 +$	٦٢٨٩٠	١.٥١	١.٣٩	٠.٧٧١
d	$Ce^{4+} + 1.7٠ -$	$^{(2+)(1)}Fe^{2+} + 0.6٨ +$	١٢.٣٩٠	١.7٠	١.١٩	٠.٦٨٠
e	$Ce^{4+} + 1.7٠ +$	$^{(2)}HAsO_3 + 0.5٧٧ -$	٣٨٠٩٠	١.7٠	٠.٩٥١	٠.٥٧٧
f	$Ce^{4+} + 1.7٠ +$	$H_2C_2O_4 + 0.٤٩ -$	٧٤.٤٩٠	١.7٠	٠.٢٤٠	٠.٤٩٠
g	$I^- + 0.٥٣٦ +$	$Ce^{4+} + 1.7٠ +$	٣٩.٥٩٠	٠.٥٣٦	٠.١٢	١.7٠

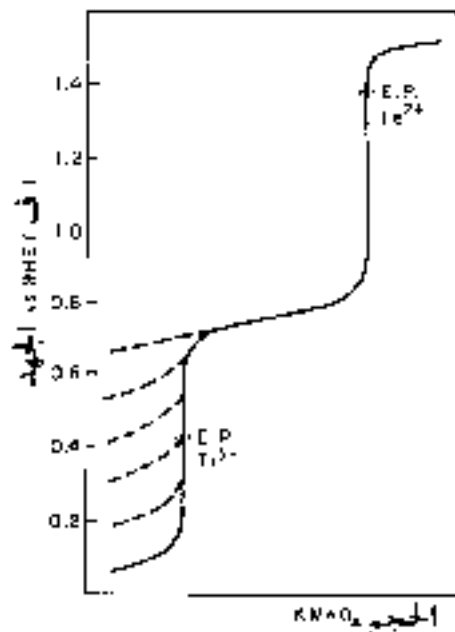
وتسمى الطرق التي تتضمن كلاً من نصفي التفاعل I_2/I^- ، و $S_2O_8^{2-}/S_4O_6^{2-}$ ، طرق القياس اليودية iodometry ، وتُعرف طرق التحليل التي تتضمن التفاعلين المشار لهما أعلاه بطرق القياس اليودية iodometric methods

معايير المفاضلة Differential Titrations

لقد أُشير في جميع الأمثلة السابقة إلى حالات كانت فيها المواد المحلّلة تحتوي على أحد العوامل المختزلة أو أحد العوامل المؤكسدة منفردة . والواقع أن المعايرة ستظل ممكنة إذا كانت العينة المحلّلة محتوية على عاملين أو أكثر من العوامل المؤكسدة أو المختزلة . ومن ناحية أخرى ، فيكون بالإمكان الحصول على إنكسارات في منحنى المعايرة يُقابل كل منها أحد الأصناف الموجودة ، شريطة أن يكون الفرق بين جهدي الاختزال لكل صنفين > 0.2 فولت على الأقل . ويوضح الشكل ١١ - ٣ منحنى معايرة تفاضلي لعينة تتضمن كلاً من ثيتانيوم (III) وحديد (II) معاً ، وذلك عند معايرتها بالبيرمنجنات في محلول حامضي . وتمثل التفاعلات نصف الخلية التي تحدث في هذه المعايرة على النحو التالي :



وحيث أن الثيتانيوم (III) أقوى العوامل المختزلة الموجودة ، فإنه يتفاعل مع البيرمنجنات أولاً ، يتلوّه تفاعل الحديد (II) .



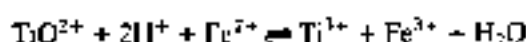
الشكل ١١ - ٣ : منحنى معايرة مزيج من الثيتانيوم (III) والحديد (II) مع أيون البيرمنجنات (تمثل المنحنيات المنقطعة زيادة متتالية في جهد اختزال النصف الذي يُعاير أولاً) .

هذا ، ومن الممكن حساب منحنى هذه المعايرة ورسمه . فيمكن حساب الجهد عند أي نقطة على المنحنى قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ المتعادلة لتفاعل Ti^{3+} كلياً ، وذلك باستخدام معادلة نرنست التالية :

$$(11-1) \quad E = E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ti^{3+}]}{[H^+][TiO^{2+}]}$$

ويشبه هذا الجزء من منحنى المعايرة (كما يظهر في الشكل 11-3) تماماً المنحنى الناتج عن معايرة التيتانيوم (III) ، عندما يكون منفرداً ، في محلول العينة المحتلة .

أما جهد نقطة التكافؤ المقابلة للمعايرة التيتانيوم (III) ، فلا يمكن حسابه من المعادلة (11-1) ، وذلك لأنه كلما زاد تركيز الأيون TiO^{2+} (ينقص تركيز Ti^{3+} بالتقابل) تزداد إمكانية تأثير الجهد بوجود أيون الحديد (II) . وعليه فإن جُهدَي نصفَي الخلية (المتكونة من تفاعل TiO^{2+} مع Fe^{2+}) عند نقطة التكافؤ سيصبحان متساويان ، بعد وصول هذا التفاعل إلى الاتزان . ويمثل التفاعل المذكور كما يلي .



وعند كتابة معادلة نرنست لكل من نصفي هذه الخلية وجمع المعادلتين معاً ، ينتج أن .

$$(11-2) \quad E = E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{3+}][Ti^{3+}]}{[Fe^{2+}]^2[H^+][TiO^{2+}]}$$

ويلزم بعض التقريبات لاستكمال حساب الجهد عند نقطة التكافؤ هذه . فإذا افترض أن تركيز الحامض في المحلول 1 ص ، وأن $[Ti^{3+}] \approx [Fe^{3+}]$ ، وبالتعويض في المعادلة (11-2) ، ينتج أن .

$$(11-3) \quad E = E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}]}$$

وهكذا ، فيمكن تعيين جهد نقطة التكافؤ بمعرفة تركيز كل من أيون التيتانيوم (IV) والحديد (II) في المحلول ، وإذا تساوى هذان التركيزان فإن جهد نقطة التكافؤ سيكون 1.37 فولت .

وعند متابعة المعايرة ، يؤكسد الحديد (II) بواسطة البيرومنجنات المعايرة . ويُعطى الجهد عند أي نقطة على منحنى المعايرة ، قبل نقطة التكافؤ الثانية ، بالمعادلة التالية :

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \log \frac{0.092}{1} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = E$$

وعكسًا ، فإن هذا الجزء من منحنى المعايرة مشابه تمامًا لمعايرة الحديد (II) ، فيها لو كان منفرداً ، أما جهد نقطة التكافؤ الثانية ، فيمكن حسابه كما هو موضح في المثال ١١ - ١ ، وذلك لعدم وجود عامل مختزل آخر في المحلول ، فيؤثر على الجهد ويتم حساب جهد نقطة التكافؤ هذا من المعادلة :

$$\frac{1}{[II^+]} \log \frac{0.092}{1} - \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + (E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0) 5}{6} = E_{نق}$$

$$\frac{1}{[I]} \log \frac{0.092}{1} - \frac{(ف ١.٥١) + (ف ١.٧٧) 5}{6} = E_{نق}$$

$$= ١.٣٩ ف$$

هذا ، ويمكن القول فيها إذا كان الانكسار في منحنى المعايرة المذكورة محددتين بوضوح كذلك المبتدئين في الشكل ١١ - ٣ ، وذلك بالاعتماد على الفرق بين جهدي الاختزال المتطرفين لكل من هذين الانكسارين . ولقد كان هذا الفرق في الجهد كبيراً في المثال الموضح بالشكل ١١ - ٣ . وكما أشرنا سابقاً فإن الفرق بين جهود الاختزال للمواد المعايرة تفاضلياً يجب أن لا يقل عن ٠.٢ فولت . فإذا كان جهد اختزال نصف الحفنة ، تيتانيوم (III) - تيتانيوم (IV) ، قيمة موجبة أكبر من المذكورة ، فإن مدى الانكسار في منحنى المعايرة سيكون أصغر وقد وُضح هذا بسلسلة من الخطوط المنقطعة التي تمثل زيادات موجبة متتالية على جهد اختزال النصف الذي يُعايز أولاً ، وذلك كما هو موضح في الشكل ١١ - ٣ يلاحظ أنه عندما يصبح جهد الاختزال المكون الأول مساوياً لجهد اختزال المكون الثاني ، يظهر انكسار واحد فقط في منحنى المعايرة . وبالتالي ، فإن نقطة النهاية ستناظر كلا المكونين معاً ، ويصبح من غير الممكن المفاضلة بينهما .

End — Point Detection

الكشف عن نقطة النهاية

Potentiometry

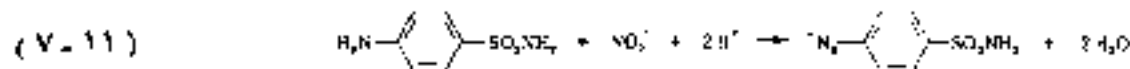
طريقة القياس الجهدية

تتم عملية التأكسد والاختزال التقنيدي التي يُعين بواسطتها الحديد بمعيارته على شكل Fe^{2+} مع Ce^{4+} . وتتضمن خطوات هذه الطريقة تحويل أيونات الحديد الموجودة في المحلول إلى حالة التأكسد الثنائية + ٢ ، ثم إضافة كمية من حامض (عادة بتركيز ٥ ص أو أعلى) . ويغمس في المحلول بعد ذلك قطب Pt كاشف ، وقطب كاثوديل مشبع ، الذي يقوم بعمل قطب المقارنة . ثم تُضاف بعد ذلك كميات متتالية من محلول Ce^{4+} المعايير ، وتُسجل مقدار تنغير في الجهد المقابل لكل إضافة . ويُقلص حجم الإضافات إلى كميات صغيرة ، عند اقتراب نقطة التكافؤ ، وذلك لحدوث تغير حاد في الجهد . ويبين الشكل ١١ - ١ ، مثلاً لمنحنى معايرة من هذا النوع ، وتحدد نقطة النهاية على منحنى المعايرة ، باستخدام أحد الطرق الموضحة في الفصل الخامس ، بأساليب التجارب العملية .

وإذا كانت طريقة قياس الجهد ، ستستخدم فقط للكشف عن نقطة نهاية معايرة التأكسد والاختزال ، فإن الهدف الرئيسي منها هو تعيين عدد مبدئيات المادة المعايرة اللازمة للوصول إلى نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) ، والتي يمكن تحديدها من التغير الحاد في الجهد . وتجدر الإشارة إلى أنه ليس ضرورياً معرفة قيمة الجهد بالضغط ، عند كل من بداية المعايرة ، ونقطة التكافؤ ، وبعد نقطة التكافؤ ، وذلك لأنه يُكشَفُ عن نقطة النهاية بالتغير الحاد في الجهد فقط ، ولذلك فيمكن بدء المعايرة بأي جهد اختياري .

وُستُخدِمَ المعايرات الجهدية لأنواع متعددة وكثيرة من تفاعلات التأكسد والاختزال غير العضوية والعضوية ، وذلك لأغراض التحليل الكمية الروتينية . وفي بعض الحالات يمكن تصميم الجهاز بحيث يُستخدَمَ لمتابعة معايرات أوتوماتيكياً ، حيث يتم رسم منحنى المعايرة (الجهد مع حجم المعاير بمللترات) ، أو مشتقته التفاضلية الأول أو الثانية ، ولربما يتم إظهار هذا المنحنى على جهاز الأوسيلوسكوب (oscilloscope) في حالات أخرى .

وتعد معايرة سلفانيلاميد مع NaNO_2 بطريقة قياس الجهد ، نموذجاً بين أهمية هذه الطريقة في الصناعات الصيدلانية . ويتم هذه المعايرة طبقاً للنسبة المولية المينة في التفاعل التالي :



ويمكن متابعة عملية المعايرة باستخدام زوج الأقطاب : كاثوديل - Pt . ولا يُقتصر هذا التفاعل فقط على مادة سلفانيلاميد ، إذ أن الأيون NO_2^- يتفاعل مع أنواع أخرى من الأمينات الأولية الأروماتية . وعليه ، فيمكن أن يُستخدَمَ هذا التفاعل لتعيين مركبات صيدلانية مهمة أخرى ، والتي من ضمنها عقاقير السلفا وبارا - أمينوفينول ، وبعض أنواع أشباه القلويات alkaloids .

هذا ، وليس من الضروري أن يحدث تغير في حالة تأكسد المادة المراد تعيينها حتى يتم تتبع تفاعلها بالمعايرة الجهدية . فإذا كان قطب الكشف يستجيب لتغير تركيز هذه المادة ذات الأهمية في المحلول ، فإن أي تفاعل يمكن بواسطته إزالة هذه المادة ، أو إحداث تغير في تركيزها عند الاتزان ، فإنه سيؤدي بالتالي إلى تغير في جهد هذا القطب . وعليه فإن طرق المعايرة بالتعادل (الفصلين ٨ و ٩) ، والترسيب (الفصل ٧) ، وتكوين المعقدات (الفصل ١٥) ، يمكن تتبعها بطريقة قياس الجهد .

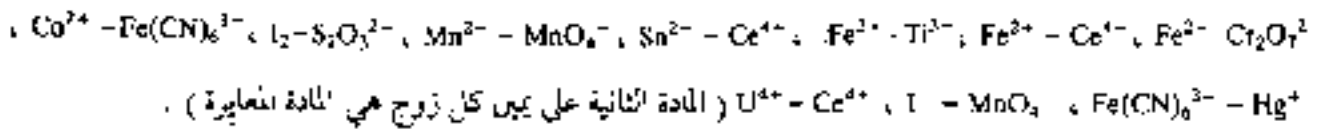
وعلى سبيل المثال ، فعند معايرة أيون الفضة بأيون الكلوريد ، يتغير تركيز أيون الفضة في المحلول مع كمية المادة المعايرة المضافة . ومع أنه لا يُصَاحِبُ هذا التفاعل تغير في حالة تأكسد التفاعلات ، إلا أن تركيز Ag^+ يمكن أن يُعَيَّنَ بواسطة سلك من الفضة يُغْمَسُ في المحلول ليعمل كقطب كشف ، وذلك لوجود زوج التأكسد والاختزال Ag^+/Ag على النحو التالي :

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \text{أو} \quad \frac{0.0592}{1} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

وعليه ، فكلما تغير تركيز Ag^+ بترسيبه على شكل $AgCl$ فإن الجهد على سطح الفضة يجب أن يتغير . ولا كمال هذه الخلية ، يُقاس قطب مقارنة ثم يقاس التغير في جهدها بكل بساطة وذلك بوصلها مع مقياس الجهد .

وتتطلب المعايرة الجهدية الناجحة (بافتراض أن تفاعل المعايرة سريع وثابت انزاته مفضل) انتقاء قطب كشف مناسب . أما قطب المقارنة فهو عادة قطب الكالوميل المشبع . وتكون أقطاب الكشف في المعايرات الجهدية الحديثة ، إما من الفلزات النبيلة (Pt أو Au) ، أو من أقطاب الأزواج : فلز/ملح فلز عديم الذوبان ($AgCl/Ag$) ، أو أحد الأقطاب الانتقائية للأيونات . وقد وُصف النوعان الأول والثاني في الفصل العاشر ، أما النوع الثالث فوُصف في انفصل الثالث عشر .

وتُستخدم أقطاب الفلزات النبيلة أساساً للكشف عن التغير في جهد أنظمة ، تكون فيها كلا العوامل المؤكسدة والمختزلة ذائبة في المذيب المستخدم . ومن بين نماذج المعايرات ، التي يمكن تتبعها بطريقة قياس الجهد ، نذكر ما يلي :



ومن أبرز ميزات المعايرة الجهدية ، كونها طريقة سهلة ، ودقيقة ، للمعايرات التفاضلية . ومن ثم فيمكن بواسطتها تعيين كل من مكونات مزيج معين على انفراد ، شريطة أن تختلف قدرة هذه المكونات على الأكسدة ، أو الاختزال ، بعضها عن بعض ، بمقدار كافٍ ، يسمح بإجراء معايرة تفاضلية . علاوة على ذلك ، فإن طريقة قياس الجهد المستخدمة للكشف عن نقطة النهاية ، يمكن أن تُجرى بطريقة أوتوماتيكية .

Redox Color Indicators

دلائل التأكسد والاختزال اللونية

إن استخدام دلائل التأكسد والاختزال اللونية تعد طريقة أخرى مريحة للكشف عن نقطة النهاية ، في معايرات التأكسد والاختزال . ويُعرف دليل التأكسد والاختزال البصري (visual redox indicator) ، بأنه المادة التي إذا أُضيفت إلى المحلول يحدث لها تغير فيزيائي عند نقطة التكافؤ ، ويشير هذا التغير بإمكانية رؤيته بالعين ، كتغير في اللون أو في الفلور (fluorescence) مثلاً .

ومعظم دلائل التأكسد والاختزال هي نفسها عوامل مؤكسدة أو مختزلة ، باستثناء النشا الذي يكون مع الأيون I_2 معقداً أزرق اللون ، ويستعمل في الغالب دليلاً للمعايرات اليودية .

ومن الخصائص الواجب توافرها في دليل التأكسد والاختزال المرئي ما يلي :

- ١ - أن يتغير لونه عند جهد نقطة تكافؤ المعايرة .
- ٢ - أن يكون التغير في اللون حاداً وتكون الألوان ذات شدة عالية ومتباينة .
- ٣ - أن يكون الدليل قابلاً للذوبان في محلول المعايرة ، ومستقر ، والتغير في لونه قابل للانعكاس .

(١١ - ١١)

$$\frac{E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni}}{n} = E$$

وبالتالي يمكن التنبؤ نوعياً بمدى الجهد الذي يتغير عليه لون الدليل ، شريطة أن تكون قيمة n في المعادلة معروفة . وعند اختيار دليل معايرة معينة ، فيجب أن تكون قيمة $E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni}$ لهذا الدليل مشابهة أو قريبة من جهد نقطة التكافؤ لهذه المعايرة ، آخذين في الاعتبار ، أن يحقق هذا الدليل المتطلبات المذكورة سابقاً . وبين الجدول ١١ - ٢ ، نماذج لبعض دلائل التأكسد والاختزال .

الجدول ١١ - ٢ : بعض دلائل التأكسد والاختزال المفيدة*

نوع التحضير	لون الحالة	لون الحالة	الدليل	E° (فولت) منسوبة إلى NHE
الدليل	المؤكسد	المختزل		
٢ غم / لتر H_2O	أزرق	عديم اللون	أزرق ميثيلين methylene blue	+ ٠.٣٦
—	أحمر	عديم اللون	١ مائثل - ٢ - حامض ميثونيك إندوفينول . 1-naphthol-2-sulfonic acid indophenol	+ ٠.٥٤
—	أصفر شاحب	أحمر	٤ - إيثوكسي - ٢ - ٤ ثنائي أمينو أزو - بنزين 4-methoxy-2,4-diaminoazo-benzene	+ ٠.٧٦
محلول ١٪ في H_2SO_4 ١٨ حـ	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين أو ثنائي أمين بنزينين diphenylamine or diphenylbenzidine	+ ٠.٨
	أحمر بطور موجة ٥١٠ نانومتر	عديم اللون	حامض N-ميثيل ثنائي فينيل أمين - بارا - سلفونيك N-Methyldiphenylamine - p - sulfonic acid	+ ٠.٨١
٣ غم ملح Ba / لتر H_2O	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	حامض ثنائي فينيل أمين سلفونيك diphenylaminesulfonic acid	+ ٠.٨٥
—	بنفسجي	عديم اللون	بارا - نيترو ثنائي فينيل أمين p - nitrodiphenylamine	+ ٠.٩٦
١ غم / لتر من محلول ٠.١ م Na_2CO_3	أحمر وردي	عديم اللون	حامض N- فينيل انثراينيك N-phenylanthranilic acid	- ٠.٨

١٠١٤ +	معقد ارثو- فينثرولين حديدوز (فيروين) o-phenanthroline ferrous complex (ferroin)	أحمر بطول موجة ٥١٠ نانومتر	أزرق ١.٥ غم صبغة / ١٠٠ مل من محلول ٠.٢٥ راح $FeSO_4$
١٠٣١ +	معقد نيترو- ارثو- فينثرولين حديدوز (نيتروفيروين) nitro-o-phenanthroline ferrous complex (nitroferroin)	أحمر بنفسجي بطول موجة ٥١٠ نانومتر	أزرق ١.٧ غم صبغة / ١٠٠ مل من محلول ٠.٢٥ راح $FeSO_4$

* المرجع : L. Mertes, ed., "Handbook of Analytical Chemistry", 1st ed. Mc Graw Hill, New York 1963 .

ولتوضيح طريقة اختيار الدليل المناسب لمعايرة ما ، افترض معايرة Fe^{2+} مع Ce^{4+} بوجود H_2SO_4 . فعند حساب منحنى المعايرة نظرياً ورسمه هذه المعايرة ، وُجد أن جهد نقطة التكافؤ ١.٠٦ فولت (مقارنة مع NHE) . فيالرجوع إلى الجدول ١١ - ٢ يلاحظ أن أكثر الدلائل ملاءمة لهذه المعايرة هو معقد ١ ، ١٠ - فينثرولين حديدوز الذي له $E_{ox,red}^{\circ}$ تساوي ١.١٤ فولت .

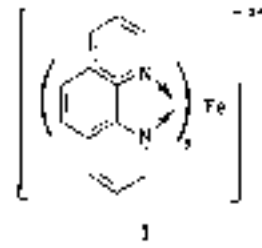
وفي التحارب العملية ، تُضاف بضع قطرات من محلول الدليل الذي تركيزه حوالي ٠.٣ ر. ص إلى محلول العينة المحللة (Fe^{2+}) وينتج ذلك إضافة المعاير $Ce(IV)$. ويظل لون المحلول حمراً (لون الحالة المختزلة للدليل) أثناء إضافة المعاير ، وعند وصول نقطة التكافؤ يتغير اللون إلى أزرق شاحب (لون الحالة المؤكسدة للدليل) . وكلما كان الانتقال بين اللونين حاداً ، كان من الأسهل الكشف عن نقطة النهاية ، وبالتالي تصبح عملية التحليل أكثر صحة هذا ، ويجب تجنب إضافة كميات فائضة من الدليل لتداخلها في عملية التحليل .

تجدر الإشارة هنا ، إلى أنه يمكن استخدام الدلائل المذكورة للكشف عن نقط النهاية في المعايرات التفاضلية ، شريطة أن يكون الفرق في الجهد بين إنكساري منحنى المعايرة ٠.٤ فولت أو أكثر . وتكمن الصعوبة هنا في اختيار الدلائل التي لا تتداخل ألوانها بعضها مع بعض وإذا كان الفرق في الجهد بين إنكساري منحنى معايرة تفاضلية أقل من ٠.٤ فولت ، فيجب استخدام طريقة قياس الجهد لهذه المعايرة .

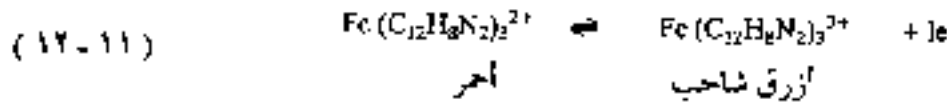
1.10 - Phenanthroline Derivatives

مشتقات ١ ، ١٠ فينثرولين

يمكن استخدام معقد ثلاثي (١ ، ١٠ - فينثرولين) حديد (II) (فيروين) ، ١ ، ١ ، والمركبات الأخرى ذات العلاقة بطرق متنوعة في عمليات التحليل الكيميائي .



ومن أحد تطبيقاته ، استخدامه كدليل تأكسد . ويمكن تمثيل تأكسده بتفاعل التأكسد والاختزال التالي :



ويتميز هذا الدليل بلونه أحمر غامق ، والتغير في لونه حاد جداً ، وعمله قابل للتعاكس . ومع أن الحامضية لا تدخل في نصف خلية هذا التفاعل إلا أنها تؤثر على مسلك الدليل . فمثلاً ، تحلل الحالة المختزلة للدليل ببطء ، عندما يكون المحلول حامضياً قوياً ، كذلك فإن المعقد نفسه يتحلل بوجود الأيونات Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Ni^{3+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Cd^{2+} ، وذلك لأن هذه الأيونات تنافس أيون Fe^{2+} على مواقع التناسق Coordination sites للدليل .

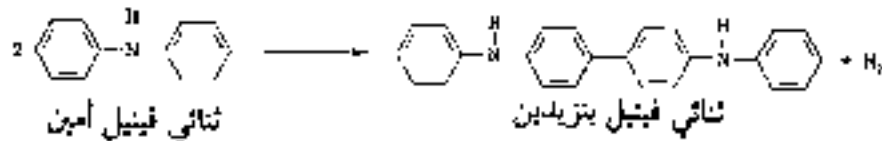
هذا ، وتعتبر جهود الاختزال لهذا المعقد ، باستبدال بعض المجموعات على حلقة فينانترولين ، أو عند استخدام أيونات بعض الفلزات الأخرى ، غير الحديد . وهكذا ، فيمكن استنباط جدول يختص كلياً بدلائل التأكسد والاختزال ، التي يعتمد تركيبها على ١ ، ١٠ - فينانترولين ومشتقاته ومعقداتها . وتتميز هذه الدلائل بتغير إما في لونها ، أو في فلوورها ، عند نقطة النهاية . فمثلاً ، يتميز الدليل الذي يتكون من معقد ثلاثي (٥ ، ٦ - ثنائي ميثيل - ١٠ ، ١١ - فينانترولين) وروثينيوم (III) بتغير حساس من فلوور أحمر غامق إلى عديم الفلوور في الحالة المؤكسدة . ويتوافر أيضاً دلائل أخرى تتميز بتغير في فلوورها .

Diphenylamine

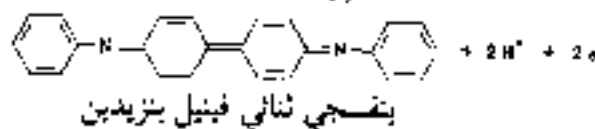
ثنائي فينيل أمين

تعمل دلائل كل من ، ثنائي فينيل أمين ، وحامض ثنائي فينيل أمين - ٤ - سلفونيك على مبدأ عمل دلائل التأكسد والاختزال نفسه . والفرق الرئيسي بين هذين الدليلين يتمثل في أن ذاتية الدليل الثاني في الماء أكبر من ذاتية الدليل الأول . ويلائم هذان الدليلان على وجه الخصوص ، معايرة Fe^{2+} مع $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

واقترح أن تكون ميكانيكية أكسدة أي من هذين الدليلين على النحو التالي :



(١١ - ١٣)



فيتأكسد في البداية ثنائي فينيل أمين إلى ثنائي فينيل بنزيدين تأكسداً عكس القابل للانعكاس ؛ ويمكن أن يُستخدم المركب الثاني كدليل أيضاً . ثم يتأكسد المركب الناتج (عند الوصول إلى جهد مناسب بفصل المعايير المضاف) بشكّل قابل للانعكاس ليعطي بنفسجي ثنائي فينيل بنزيدين مؤدياً إلى حدوث تغيّر في اللون من عديم اللون إلى اللون البنفسجي . وسيعتمد التدرج في لون الدليل على ألوان المواد الأخرى الموجودة في المحلول . ويمكن استخدام دليل ثنائي فينيل أمين لمعايرة العوامل المؤكسدة مثل Ce^{4+} ، MnO_4^- ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، VO_3^- مع Fe^{2+} (يتغير اللون من البنفسجي إلى عديم اللون) . هذا ، ومن الممكن أن يتأكسد ثنائي فينيل بنزيدين ليعطي نواتج أخرى ، وهكذا ، فهو لا يستقر لفترة طويلة عند إضافته إلى محاليل مؤكسدة .

Questions

الأسئلة

- ١ - اذكر الشروط الواجب توافرها في تفاعل التأكسد والاختزال حتى يمكن استخدامه في المعايرات الحجمية .
- ٢ - اقترح ميكانيكية محتملة يمكن بواسطتها تفسير ضرورة استخدام عوامل حفزة في تفاعلات التأكسد والاختزال .
- ٣ - تبنى زوج التأكسد والاختزال من بين الأزواج التالية الذي سيعطي انكساراً أكبر في منحنى المعايرة (انتبه إلى أن المكون الثاني لكل زوج هو المادة المعايرة) :

- a. $\text{Fe}^{2+} - \text{Ce}^{4+}$ (HCl) and $\text{Fe}^{2+} - \text{Ce}^{4+}$ (HNO₃)
- b. $\text{Fe}^{2+} - \text{MnO}_4^-$ and $\text{Fe}^{2+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- c. $\text{Ti}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ and $\text{Sn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$
- d. $\text{Fe}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ and $\text{AsO}_3^{3-} - \text{I}_2$
- e. $\text{AsO}_4^{3-} - \text{MnO}_4^-$ and $\text{AsO}_3^{3-} - \text{I}_2$

- ٤ - صف كيف تتغير قيم E لكل من العاملين A_{ox} و B_{red} لحظة مزج محلوليهما معاً .
- ٥ - ما المقصود بالمعايرة الجهدية التفاضلية ؟
- ٦ - أشرح سبب عدم ضرورة قياس قيمة الجهد الحقيقية عند تعيين نقطة النهاية بطريقة قياس الجهد .
- ٧ - أشرح مستخدماً التفاعلات وأنصاف الخلايا ومعادلة نرنست سبب إمكانية استخدام سلك Ag لمعايرة S^{2-} مع Ag_2XO_3 بطريقة قياس الجهد .
- ٨ - قارن بين كل من دليل التأكسد والاختزال ودليل الحامض - القاعدة من حيث طريقة عمل كل منهما .

١ - احسب الجهد لأنظمة التأكسد والاختزال التالية مقارنة مع NHE :

أ - عند خلط ٦٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} مع ٢٠٠ مل من ٠.٢٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

ب - عند خلط ٣٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٤٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl بمقداره ١ ص .

ج - عند خلط ٢٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٢٥٠ مل من ٠.١٠ ص MnO_4^- عند pH ثابتة بمقدارها ١ .

د - عند خلط ٤٥٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Ti^{3+} مع ٣٧٥ مل من ٠.٦٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

هـ - عند خلط ٥٥٠ مل من ٠.٢٠٠ ص MnO_4^- مع ٥٥٠ مل من ٠.٢٠٠ ص $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من H^+ بمقداره ١ ص .

٢ - احسب الجهد لكل من أنظمة التأكسد والاختزال المبينة في السؤال ١ من أ حتى هـ عند استخدام قطب مقارنة SCE .

٣ - احسب الجهد (مقارنة مع NHE) لكل من المعايير التالية عند تفاعل ٢٥٪ ، ٥٠٪ ، ١٠٠٪ ، ١٢٥٪ ، ٢٠٠٪ من المادة المختنة :

أ - معايرة ٥٠٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

ب - معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ti^{3+} مع ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

ج - معايرة ٤٠٠ مل من ٠.٧٥٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl بمقدار ١ ص .

٤ - احسب حجم المادة المعيرة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ لكل من المعايير التالية :

أ - معايرة ٤١٠ مل من ٠.٢٠٠ ص Ti^{3+} مع ٠.٣٠٠ ص Fe^{3+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

ب - معايرة ٦٥٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl بمقداره ١ ص .

ج - معايرة ٥٦٥ مل من ٠.٤٢٠ ص حامض أسكوربيك (فيتامين C - أنظر الجدول ١٠ - ٢) مع ٠.٣٧٥ ص Ce^{4+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 بمقداره ١ ص .

٥ - اشرح تعبيراً يمكن أن يستخدم لحساب جهد نقطة التكافؤ لكل من معايرات السؤال ٤ .

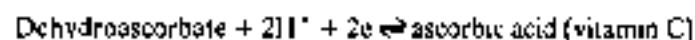
٦ - احسب ملجرات حامض أسكوربيك المثبتة في المحلول عند نقطة التكافؤ للمعايرة المذكورة في السؤال ٤ .

٧ - غويت كمية من محلول ٠.١٥٠ ص HCl حجمها ٣٥٠ مل مع ٠.١٧٥ ص NaOH ، فإذا استخدم قطب

هيدروجين بحيث ظل ضغط غاز H_2 ثابت على ١ جوي خلال المعايرة ، احسب جهد قطب الهيدروجين هذا

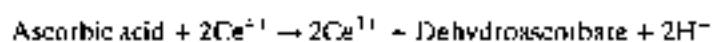
مقارنة مع SCE عند تفاعل : صفر ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٨٠ ، ٩٠ ، ٩٩ ، ١٠٠ ، ١٠١ ، ١١٠ ، ١٢٠٪ من المادة

- المحللة . ارسم العلاقة بين قيم كل من E و $[H^+]$ و pH ضد ميللترات المعايرة (كل على انفراد)
- *٨ - احسب النسبة بين تركيزي (بالجرموية) شكلي دليل فيروين في محلولها إذا كان جهد هذا المحلول ٠.٤٠٤ فولت مقارنة مع NHE ؛ و ٠.٢٤٤ فولت مقارنة مع NHE .
- ٩ - نقد كن المطلوب في أحد التجارب ، تقدير جهد الاختزال القياسي لنصف الخلية التالية :



حامض اسكوربيك أسكوريبات لاهيدروجينية

فاذا عودت ٠.٢٦٤٠ غم من حامض اسكوربيك النقي المذاب مع المحلول المعاير ، ٠.١٠٠٠ ص $Ce(SO_4)_2$ في H_2SO_4 ، فاحسب قيمة E' لنصف الخلية المذكورة أعلاه .



أسكوريبات لاهيدروجينية حامض أسكوربيك

حجم المعاير (مل)	الجهد مقارنة مع SCE
	(ف)
٥.٠٠	$+ ٠.١٤٥$
١٠.٠٠	$+ ٠.١٥٨$
١٥.٠٠	$+ ٠.١٦٩$
٢٠.٠٠	$+ ٠.١٧١$
٢٥.٠٠	$+ ٠.١٨٦$

• إجابات المسائل لميزة هذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثاني عشر

العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة كمعايير في الكيمياء التحليلية

Oxidizing and Reducing Agents as Titrants in Analytical Chemistry

مقدمة Introduction

تتنازع كثير من العناصر بأكثر من حالة تأكسد مستقرة ، وهكذا فإن المعايرة باستخدام عامل مؤكسد ، أو عامل مختزل ، هي طريقة عامة ومفيدة جداً في التحاليل الكيميائية . وحتى تكون هذه المعايرات ناجحة ، فإن الاصناف المحللة يجب أن تكون موجودة في المحلول بشكل كمي ، على أن حالة تأكسدها ، إذا كانت ستعاير بعامل مؤكسد . وفي الوقت نفسه ، يجب أن تكون موجودة بشكل كمي ، على أكبر حالة تأكسدها ، إذا كانت ستعاير بعامل مختزل . وبالتالي ، فإن معظم الطرق المستخدمة لتعيين عينات غير عضوية وتعتمد على معايرات التأكسد والاختزال ، تتطلب خطوة تحضيرية يتم فيها تعديل حالة التأكسد للعينة . هذا ، ويجب أن تُجرى عملية التعديل في حالة التأكسد بطريقة بحيث أن الكواشف المستخدمة ، وظروف إجراء التجربة ، لا تتدخل في عملية المعايرة .

هناك أيضاً كثير من المجموعات الوظيفية العضوية يمكن معايرتها بعوامل مؤكسدة أو عوامل مختزلة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية المعالجة لتعديل حالة التأكسد ليست ضرورية هنا .

وإذا أُجريت معايرات التأكسد والاختزال تحت أفضل الظروف الممكنة فإن صحة القياس (accuracy) ، ودقته (precision) ، اللتان تنتجان عن هذه المعايرات تكون بشكل عام حوالي $\pm 1\%$ أو أفضل من ذلك . وتتميز طرق التأكسد والاختزال بدرجة من الانتقائية ، وذلك لأن حالة التأكسد لكثير من الأيونات لا تتغير بسهولة وعموماً ، فإن معايرة التأكسد والاختزال تُستخدم في التحاليل الماكروية ، ولكن عند استخدامها جنباً إلى جنب مع الطرق الكهروكيميائية فإن مدى وحدود التركيز الذي يمكن تعيينه سيم .

هذا ، ويمكن القول بأن مجال استخدام العوامل المختزلة كمعايير في التطبيقات المختلفة ، أضيق من مجال استخدام المعايرات المؤكسدة ، ويرجع ذلك إلى الفرق في الاستقرار بين النوعين . وفي الواقع إن كل العوامل المختزلة تكون عرضة للتأكسد بالهواء الجوي . إذ كُنّا كان العامل المختزل أفضل كُنّا كانت قابليته للتفاعل مع الأكسجين أكبر . وتعالج هذه المشكلة بقياس المادة المعايرة المختزلة من آبلآخر . أما الحالات التي يكون فيها احتمال أكسدة المادة المعايرة بالهواء الجوي كبير ، فيمكن حمايتها بحفظها في جو النيتروجين .

المعايرات المؤكسدة Oxidizing Titrants

توجد كثير من العوامل المؤكسدة على شكل مواد قياسية أولية ، ويمكن استعمالها لتحضير معاير قياسية مؤكسدة ، وتقيس محاليل المعايرات المختزلة . ولقد أُدرجت العوامل المؤكسدة الشائعة في الجدول ١٢ - ١ .

الجدول ١٢ - ١ : قائمة بالعوامل المؤكسدة المستخدمة كمحاليل قياسية ومعايرات

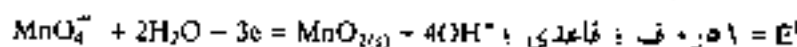
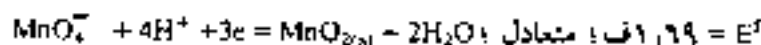
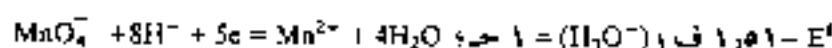
الكاشف	شروط وسط التفاعل	التفاعل التصفني	E° (ف)
KMnO_4	حامضي	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	١.٥١ +
KMnO_4	متعاد	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	١.٢٢ +
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ب)	حامضي	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	١.٣٣ +
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (ب)	حامضي	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	١.٤٤-١.٤٥ +
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	حامضي	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	١.٦١-١.٦٢ +
H_2IO_6	حامضي - محيط	$\text{IO}_4^- + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	١.٦٥ +
KIO_4 (ب)	محمي	$\text{IO}_4^- + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	١.٦٥ +
I_2 (ب)	حامضي - متعادل	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	٠.٦١ +
KBBrO_3 (ب)	حامضي - قاعدي	$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	—
		$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	١.٠٦ +
NaOCl	متعادل - قاعدي	$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	٠.٩٤ +
FeCl_3	حامضي	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	٠.٧٧ +
HgO_2	محمي متعادل	$\text{HgO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	١.٢٨ +

(أ) سيعتمد الجهد على قيم pH للمحاليل وعلى ظروف التجربة الأخرى .

(ب) يمكن توافرها كمواد قياسية أولية .

بيرمنجنات البوتاسيوم Potassium Permanganate

تعد بيرمنجنات البوتاسيوم معياراً مؤكسداً قوياً متعدد الاستعمالات ، حيث أن تطبيقاتها تنصب بالاختصاصية ، وتعتمد على كون محلول المعايرة حامضياً أو متعادلاً أو قاعدياً ، وذلك لأن قوتها كعامل مؤكسد تتغير مع اختلاف حامضية المحلول . وتُكتب أنصاف التفاعلات التي تين أكسدة MnO_4^- في المحاليل المختلفة على النحو التالي :



والعامل الآخر الذي يُرر شيوع استخدام هذا الكاشف بكثرة ، كونه يعمل كدليل ذاتي (Self Indicator) ، فأول إضافة من MnO_4^- بعد نقطة التكافؤ تُضفي على المحلول لوناً أحمر وردياً واضحاً .

ومن المأخذ على استخدام KMnO_4 كمادة معايرة ، عدم توافرها كمادة قياسية أولية ، وتُرسب MnO_2 أثناء تحضير محاليلها . ولذلك يجب أن يُرشح محلول KMnO_4 بعد تحضيره مباشرة وقبل استعماله إذا حُفظ لمدة طويلة . وهذا ويُفضل تخزينه في الظلام حيث أن الضوء يُحفز تكون MnO_2 . كذلك فإن تكون MnO_2 يرداد بوجود مواد عضوية ، ولهذا يجب أن يُعاد تقييس محاليل KMnO_4 من آن لآخر . ومن الكواشف التي تستخدم للتقييس : حامض أكساليك ثنائي مائي $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أو أكسالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، أو رباعي أكسالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أو

As_2O_3

ويبين الجدول (١٢-٢) قائمة بتطبيقات KMnO_4 الهامة كمادة معايرة . ولربما كان من أهم هذه التطبيقات تعيين كل من Mn ، Fe ، وفوق الأكاسيد ، وكثير من الأيونات الفلزية بعد تحويلها إلى أكسالات .

الجدول ١٢ - ٢ : قائمة بالتطبيقات لير منجنات البوتاسيوم

الأيون المراد تعيينه	الناتج
KMnO_4 في محلول حامضي ١	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ MCO_3 حيث $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ac}^+, \text{Pb}^{2+}$	CO_2 HNO_3 $\text{ICN (in CN}^-)$ AsO_4^{3-} Br_2 Sn^{4+} O_2 Fe^{3+} SbO_4^{3-} Fe(CN)_6^{4-} VO_4^{3-} MnO_4^{2-} UO_2^{2+} Ti^{4+} Nb^{5+}
KMnO_4 في محلول متعادل ٢	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
KMnO_4 في محلول قاعدي ٣	$\text{MnO}_4^- + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$
IO_3^- IO_4^- ClSO_3^- SO_4^{2-} SO_3^{2-}	Mn^{2+} MnO_2 IO_3^- I^- CN^- SO_3^{2-} HS^-

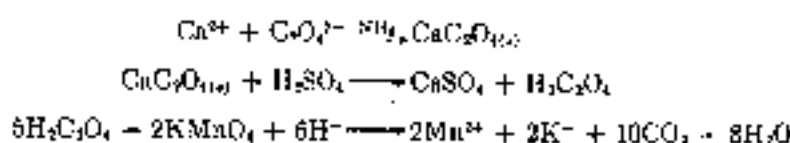
وعند تعيين الحديد ، تُعدّل حالة تأكسده أولاً إلى Fe(II) ، وحيث أن أيون الكلوريد في المحلول ميثاكد جزئياً بواسطة MnO_4^- ، فيجب أن يكون المحلول خالياً من هذا الأيون . وفي الوقت نفسه ، فإن أفضل الطرق لإذابة خام الحديد وتعديل حالة تأكسده ، تتطلب إدخال أيون الكلوريد في محلول العينة . وعليه فالطريقة البديلة هي أن يضاف إلى عينة Fe(II) محلول الكاشف $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mn(II)}$. فيعمل Mn(II) على تقليل سرعة أكسدة Cl^- بواسطة MnO_4^- ، الأمر الذي سيعمل على تقليل حجم خطأ الكلوريد . ويتم تعديل حالة تأكسد الحديد عادة ، بإضافة مواد مختزلة مثل SnCl_2 أو الخارصين ، ومن الممكن استخدام مواد مختزلة أخرى مثل H_2S أو SO_3^{2-} أو Ti(II) .

ومع أن Mn(II) يُعَيَّر مباشرة مع KMnO_4 في محلول تعادل (انظر الجدول ١٢-٢) ، إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم كثيراً ، وذلك لأن حسابات الكميات للتفاعل تكون فُرضية empirical stoichiometry . ونجدر الإشارة هنا إلى أن هناك طرق أخرى أفضل من المعايرة المباشرة ، يمكن بواسطتها تعيين Mn في معدن بيرولوسيت (pyrolusite MnO_2)

وفي الفولاذ . وفي إحدى هذه الطرق يُختزل H_2SO_4 بوجود KI كعامل حفّاز . ثم تُعاير الكمية المتبقية من As(II) بمحلول $KMnO_4$ القياسي . ومن الممكن أيضاً استخدام محاليل Fe(II) أو $H_2C_2O_4$ بدلاً من محلول As(III) . وفي طريقة أخرى يُذاب الفولاذ في HNO_3 ، ثم يُضاف $NaBiO_3$ الذي يُؤكسّد بدوره Mn(II) إلى MnO_4^- ، ثم يُرشّح الزائد من $NaBiO_3$ ، ويُعامل الرشيج (MnO_4^-) بكمية فائضة من محلول Fe(II) . وتُعاير الكمية المتبقية من Fe(II) مع محلول $KMnO_4$ القياسي .

ويمكن تعيين H_2O_2 في محاليله بمعيارته مباشرة مع $KMnO_4$. فتوزن عينة منه بالضبط ، ثم تُحمّض بواسطة H_2SO_4 ، وتُعاير مع $KMnO_4$. كما تُعاير أملاح فوق الأكاسيد بالطريقة نفسها أيضاً . ويجب الاحتراس عند تحميض محلول فوق الأكسيد ، فيستعمل محلول حامض الكبريتيك بارداً ، وذلك لمنع أي خسارة من الأكسجين النشط (active oxygen) . ويُضاف أحياناً حامض البوريك ، حتى يتكون حامض فوق البوريك (perboric acid) الأكثر استقراراً ، وتعد هذه التحويرات هامة بالذات لتعيين أملاح فوق الأكاسيد . ومحاليل فوق أكسيد الهيدروجين هامة في الصناعة ، والتطبيقات الصيدلانية ، وعموماً فإنها تُحفّز بشرايط حجمية volumetric concentration : ١٠، ٢٠، ٤٠، ١٠٠ حجم (تشير هذه التراكمات إلى كمية الأكسجين الناتج عن فوق الأكسيد) ، ويمكن معايرة أي منها بواسطة $KMnO_4$.

وتكوّن كثير من الأيونات الفلزية أملاحات شحيحة الذوبان ، (أنظر الجدول ١٢-٢) . وحيث أن أيون الأكسالات يُعاير بسهولة مع $KMnO_4$ ، فإن طريقة المعايرة هذه يمكن تحويلها أيضاً لتعيين الأيونات الفلزية المذكورة . وتُثقل التفاعلات التي تحدث عند معايرة Ca مثلاً على النحو التالي :



فَيُرشّب الكالسيوم كميّاً على شكل أملاحات ، وذلك بإضافة $(NH_4)_2C_2O_4$ أو NH_3 . ثم يُرشّح الراسب الذي يعني من الترسيب المصاحب (Cocprecipitation) ، ويُغسل ويُذاب ثانية في H_2SO_4 ، ويُعاير الحامض $H_2C_2O_4$ الناتج مع $KMnO_4$. وهذه الطريقة مفيدة ، بشكل خاص ، لتعيين الكالسيوم في الأملاح والمعدن مثل $CaCO_3$. ومع أن هذه الطريقة تعطي صحة قياس جيدة ، إلا أن الكالسيوم في السنوات الحديثة يُعاير في الغالب باستخدام المادة المعايرة EDTA (أنظر الفصل ١٥) ، وذلك لأن الطريقة الأخيرة سريعة ، ولا تعاني من أخطاء الترسيب المصاحب .

وتُستخدم بيرمنجنات البوتاسيوم أيضاً كعامل مؤكسد لكل من الأحماض متعدد الكربوكسيل ، أحماض هيدروكسي كاربوكسيل ، حامض اليوريك ، حامض الفورميك ، فورمالدهيد ، حامض أسكوربيك (فيتامين C) ، متعددات الفينول polyphenols ، أوليفينات . وفي معظم هذه الحالات ، تتم المعايرة بطريقة المعايرة العكسية back-titration فضلاً عن استخدام طريقة المعايرة المباشرة .

السيريوم (IV) كمادة معايرة Cerium (IV) Titrant

يُستخدم سيريوم (IV) غالباً على شكل أملاح لكبريتات مُذابة في H_2SO_4 . ويُحصل على أفضل النتائج عندما

يكون تركيز H_2SO_4 حوالي ٥ ص أو أكثر . وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام سيريوم (IV) في وسط قاعدي ، وذلك لترسبه على شكل ملح الهيدروكسيد . ومع أن محاليل سيريوم (IV) تتميز بلون أصفر غامق إلا أنه لا يستخدم عادة كدليل ذاتي (self-indicator) ، وعليه فيلزم استخدام دليل تأكسد واختزال لوني ، أو مقياس الجهد ، أو أي طريقة أخرى للكشف عن نقطة النهاية .

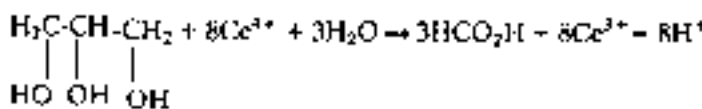
وتكمن أهمية كبريتات السيريوم في كونها مادة قياسته أولية ، ومحاليلها مستقرة لفترة غير محدودة تقريباً ، ولا يتأثر استقرارها بتركيز H_2SO_4 ، كذلك يتضمن تفاعلها ناتجاً واحداً ، عديم اللون ، بحالة تأكسد واحدة وهو $Ce(III)$. ويمكن استخدام سيريوم (IV) في كثير من المعايرات التي استخدمت فيها $KMnO_4$ ، وينحصر الجدول ١٢-٣ كثيراً من التطبيقات التي تستخدم فيها $Ce(IV)$. وتُقاس محاليل $Ce(IV)$ المعاير مع أي من As_2O_3 (بوجود حامض أوسميك Osmic acid ، أو أيون اليوديد كمعامل حفازة) أو أكسالات الصوديوم ، أو الحديد النقي (بعد إذابته وتعديل حالة تأكسده إلى Fe^{2+}) أو كبريتات الحديدوز الأمونيومية . ودلائل التأكسد والاختزال اللوية التي تستخدم عادة لهذه المعايرات هي : فيروين أو ٥ ، ٦- ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض N- فينيل أنثرائيليك (أنظر الفصل الحادي عشر) .

الجدول ١٢-٣ : تطبيقات تستخدم فيها كبريتات السيريوم (IV)

$Ce(IV)$ في محلول حامضي : $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$

الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
$H_2C_2O_4$	CO_2	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}
Fe^{2+}	Fe^{3+}	U^{4+}	UO_2^{2+}
NO_2	NO_3^-	As^{3+}	AsO_4^{3-}
$Cu^+(HCl)$	Cu^{2+}	Ir^{3+}	Ti^{4+}
Mo^{5+}	MoO_4^{2-}	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
Tc^{4+}	TcO_4^-	Cr^{3+}	Cr^{6+}
Ce^{3+}	Ce^{4+}	VO^{2+}	VO_3^-
H_2O_2	O_2		

وكبريتات السيريوم (IV) مفيدة أيضاً لتحليل مركبات ١ ، ٢- دايل ، 1,2-diols ، وتكون نواتج التفاعلات في هذه الحالة : حامض فورميك وكينونات . هذا إذ لم يكن هناك ذرات هيدروجين مرتبطة بإحدى أو كلا ذرتي الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل . فمثلاً ، يتكسر الجليكسيرول عند تفاعله مع $Ce(IV)$ على النحو التالي :



كذلك تتكسر مركبات عضوية أخرى كيميائياً بالطريقة نفسها مثل ، ٩-٥ ثنائي كيتونات ، استرات المالونيك malonic esters ، حامض ماليك malic acid . ويضاف عادة كمية فائضة من $Ce(IV)$ إلى محلول العينة المحبلة ، ثم يُسخن المزيج ، وتُعاير الكمية المتبقية من $Ce(IV)$ مع $Fe(IV)$ باستخدام دليل فيروين .

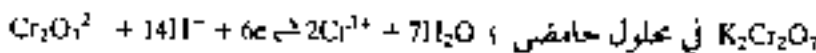
دايكرومات البوتاسيوم Potassium Dichromate

إن دايكرومات البوتاسيوم عامل مؤكسد أضعف من $KMnO_4$ أو $Ce(IV)$ ، ومع ذلك فيمكن استعمالها كمادة قياسية أولية . ويدوم استقرار محاليلها لفترة طويلة في الأحماض وهي مستقرة أيضاً تجاه الضوء ، ومعظم المواد العضوية ، وأيون الكلوريد . وتستعمل دائماً في محلول حامضي . والمأخذ الرئيسي على دايكرومات البوتاسيوم ، أن كلاً من الصورة المتفاعلة $Cr_2O_7^{2-}$ والصورة الناتجة Cr^{3+} ملونتين بدرجة كبيرة وذلك باللونين البرتقالي والأخضر على التوالي .

وتستخدم دايكرومات البوتاسيوم غالباً لتحليل الحديد (أنظر جدول ١٢-٤) . ويعمل $SnCl_2$ أو الحارصين كعامل مختزل لتعديل حالة تأكسد الحديد إلى ٢+ .

ويكون الدليل في معايرات الدايكرومات أحد الدلائل التالية : ثنائي فينيل أمين سلفونات الصوديوم (بوجود H_3PO_4 و ٥ ، ٦-ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض N-فينيل انتراتيليت . هذا ويمكن استخدام الحديد المنقى لتقيس محلول $K_2Cr_2O_7$ إذا لزم الأمر .

الجدول ١٢ : ٤ تطبيقات تستخدم فيها دايكرومات البوتاسيوم

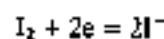


الأيون المراد تعيينه	الناتج
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Cr^{3+} *	$Cr_2O_7^{2-}$
ClO_3^- *	Cl^-

* معايرة غير مباشرة .

الهالوجينات Halogens

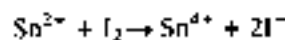
إن نصف التفاعل لزوج التأكسد والاختزال I_2/I_2^{2-} القابل للانعكاس مفيد جداً في التحاليل الكيميائية ، ونصف التفاعل هو :



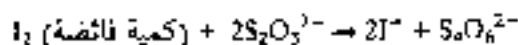
ويكون جهد الاختزال لزوج التأكسد والاختزال هذا ، حوالي ٠.٥٣ فولت ، وهو يحتل مكاناً وسطاً في جدول جهود الاختزال . فمثلاً ، يتسم I_2 بدرجة كافية من القوة ليكون عاملاً مؤكسداً ، فيتفاعل كل من العوامل المختزلة القوية ومتوسطة القوة . ومن ناحية أخرى فإن بمقدور أيون اليوديد I^- أن يختزل العوامل المؤكسدة القوية فقط .

ويمكن استخدام اليود في معايرة العوامل المختزلة ، إما بطريقة مباشرة ، أو بإضافة كمية فائضة منه ، لتتفاعل مع عينة المادة المختزلة ، ثم يُعَدُّ الزائد منه عكسياً مع محلول ثيوكيرينات الصوديوم . أما أيون اليوديد ، فيُستخدَم في التفاعلات مع عوامل مؤكسدة ، ويُعَدُّ اليود الناتج مع محلول ثيوكيرينات الصوديوم القياسي . وتدعى المعايرتان الأولى والثانية بالمعايرة اليودية iodometry وتُعَدُّ المعايرتان الثالثة المذكورة على النحو التالي :

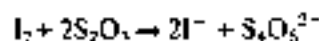
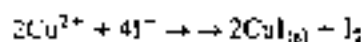
المعايرة المباشرة : ويضاف إلى العينة المحللة كمية مكافئة لها من اليود المعاير :



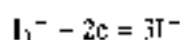
المعايرة العكسية : تضاف كمية فائضة من اليود إلى العينة المختزلة وتُعاير كمية اليود الزائدة :



المعايرة غير المباشرة : تضاف كمية فائضة من أيون اليوديد إلى العينة المحللة وتُعاير كمية اليود المتبقية :



ويستخدم اليود المعاير على شكل محلول يحتوي على أيون اليوديد . وبالتالي فإن اليود يتواجد في هذا المحلول على شكل الأيون المعقد I_3^- ويكتب نصف الخلية هذا على النحو التالي :



ولسهولة ، تُستخدَم الصيغة I_2 بدلاً من I_3^- في هذا الفصل .

ومع أن زوج الأكسدة والاختزال I_2/I^- لا يتضمن في تفاعله أيون هيدروجين ، إلا أنه حساس لقيم pH محالينه . فإذا كانت pH المحلول أكبر من 8 فإن جزءاً من اليود يُخْتَزَلُ بينما يُؤكسَد الجزء الآخر (disproportionation) ليعطي IO_3^- على التوالي . أما إذا كان المحلول حامضياً ، فيؤكسَد أيون اليوديد ببطء ، بواسطة أكسجين الهواء الجوي ، معطياً اليود ، وتُحَفِّز هذه الأكسدة بالصورة وبعدد من الأيونات القلوية المختلفة . وحيث أن اليود يتصرف بدرجة كافية من التطاير ، فمن المتوقع أن تكون الكمية المفقودة منه بالتخردات قيمة محسوسة . ومن خصائصه أيضاً ، أنه قليل الذوبان في الماء ، إلا أن هذه الذائبية تزداد بوجود أيون اليوديد وذلك لتكوّن الأيون I_3^- . ومع كل التحديدات المذكورة على أساليب المعايرات اليودية واليودية (أنظر تحت الطريقة اليودية التي سترد فيما بعد) إلا أنها تستخدم على مدى واسع .

ويُصَفُّ محلول اليود المنخفض بلون أصفر شاحب ، وقد وُحِدَ بالخبرة العملية أن بداية ظهور هذا اللون أثناء المعايرة تُعَدُّ إشارة إلى بدء زيادة كمية اليود عن حاحة التفاعل ، وبالتالي يمكن الاعتماد على ظهور اللون المذكور ، كدليل يشير إلى نقطة النهاية في هذا المعايرته . ونجدد الإشارة إلى أن النشا يتفاعل مع اليود ليعطي معقداً بلون أزرق غامق . ويمكن ملاحظة هذا اللون بسهولة حتى عندما تكون التراكيز قليلة جداً ، وعيبه فإن النشا يعد دليلاً مفضلاً هذه المعايرات

وبين الجدول ٥-١٢ قائمة ببعض الأيونات التي يمكن تعيينها بطريقة المعايرة المباشرة باليود . ويجب ضبط حامضية المحلول باحتراس حتى ولو أن زوج التأكسد والاختزال I_2 / I^- لا يتضمن في تفاعله أيون الهيدروجين . وسبب ذلك ، أن قدرة الأيونات (المبيئة في الجدول ٥-١٢) على الاختزال ستعتمد على قيمة pH المحلول . فالعوامل المختزلة القوية مثل SO_3^{2-}, Sn^{2+} أو $Na_2S_2O_3, H_2S, (H_2SO_3)$ يمكن أن تعبر في محلول حامضي ، بينما تعابر العوامل الأخرى (الأقل قدرة على الاختزال) في محاليل متعادلة إلى قنوية قليلاً .

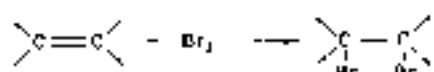
الجدول ٥-١٢ : تطبيقات يستخدم فيها اليود



الأيون المراد تعيينه	الناتج
As^{3+}	AsO_4^{3-}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2S	S
SO_2	SO_4^{2-}
$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
N_2H_4	N_2
كبريتيد الفلز	S

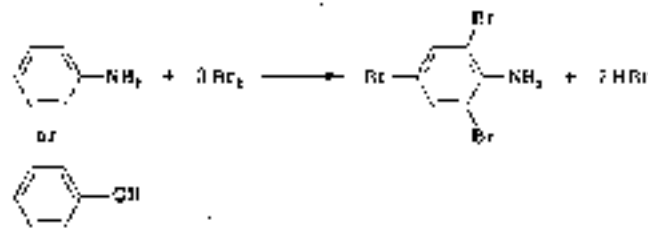
ومع أن اليود يمكن أن يُعَفَّر كمادة قياسية أولية ، إلا أنه من المعتاد أن تُقَيَسَ محاليله مع مواد قياسية أولية . التي غالباً ما تكون محاليل As_2O_3 أو $Na_2S_2O_3$ التي قُوِّسَتْ أصلاً مع اليود (يحصل على اليود هنا بطريقة غير مباشرة من التفاعلات $KBrO_3/I^-$, KIO_3/I^- ، أنظر تحت الطرق اليودية التي سترد فيها بعد .) .

يُستَخدم البروم بالإضافة إلى اليود كعامل مفيد جداً في التحليل الكيميائي . وتتضمن التطبيقات الرئيسية التي يُستَخدم فيها البروم كعامل مؤكسد ، تعيين المجموعات الوظيفية العضوية كميّاً . فمثلاً يتفاعل البروم كميّاً مع الأوليفينات حسب تفاعل الإضافة التالي :



هذا وليس من المفيد استخدام الكلور أو اليود بدلاً من البروم في مثل هذه التفاعلات ، وذلك لتداخل بعض التفاعلات الجانبية . وتفاوت فعالية الأوليفينات تبعاً لتركيبها ، وغالباً ما تستخدم أحماض لويس Lewis acids ، كمواد حفازة مثل $Ag(I), Hg(II), AlBr_3$.

يمكن أيضاً تعيين الفينولات والأمينات الأروماتية بمفاعلتها مع Br_2 على النحو التالي :

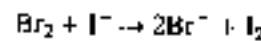


وفي هذا التفاعل تتبرؤم brominate المواقع ، أرثو وبارا في حلقة البنزين ، إذاً إذا كانت هذه المواقع مشغولة أصلاً بمجموعات أخرى .

ومن الجدير بالذكر ، أن محاليل البروم لا تُضاف بشكل مباشر في هذه التفاعلات ، وذلك نظراً لنشاط المركب العضوي ، وطبيعة البروم كمادة أكالة (corrosive) ومتطايرة . وعموماً ، فالطريقة المثل لاستخدام البروم تتمثل بتولده موضعياً أثناء التفاعل . ويتم ذلك بإضافة كمية محدّدة من محلول KBrO_3 القياسي ، وكمية فائضة من KBr الصلب ، إلى محلول العينة المحبّنة ، فيتولد البروم ، طبقاً للتفاعل التالي :

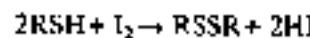


وبعد إتمام التبرؤمة (bromination) تُعَيَّن كمية البروم الزائدة عن حاجة التفاعل بإضافة KI الذي يتفاعل مع Br_2 على النحو التالي :



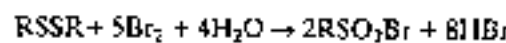
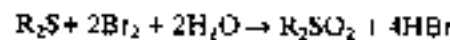
ثم يُعَايَر اليود الناتج مع محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ القياسي . وبعد ذلك تكرر الطريقة انسافقة نفسها ، ولكن بقياس العينة المراد تعيينها ، وبالتالي يمكن حساب كمية المجموعة الوظيفية في العينة من الفرق بين كميتي البروم المستخدمتين في الحالتين . هذا ويمكن توليد البروم بالطرق الكهروكيميائية (أنظر الفصل الثامن والعشرون)

ويمكن استخدام كل من البروم واليود أيضاً في التحليل الكمي لبعض مركبات الكبريت العضوية . معثلاً ، لتعيين ميركابتين (mercaptan) ، فإنه يُفاعل مع اليود على النحو التالي :



ولا تستخدم المعايرة المباشرة هنا ، وإنما تُضاف كمية فائضة من اليود ، ثم تُعَايَر الزيادة منها مع ثيوكبريتات الصوديوم .

كذلك تُعَيَّن كل من ثنائي الكيل الكبريتيدات dialkyl sulfides وثنائي كبريتيدات disulfides بالتبرؤمة . وذلك باستخدام طريقة : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{I}^- / \text{Br}^- / \text{BrO}_3^-$ المذكورة أعلاه ، وتمثل تفاعلات التبرؤمة مع هذه المركبات كما يلي :

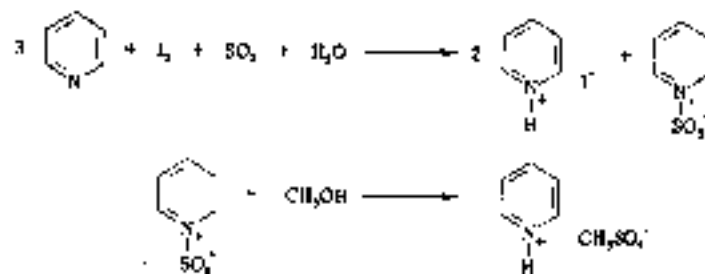


ويُستخدم البروم أيضاً لتعيين مركبات سلفوناميدات ، وحامض أمكوريك (يستخدم اليود أيضاً لتعيين حامض أمكوريك) ، ومركبات التزنيح الثلاثي الشكاف العضوية ، وحامض اليوريك ، والكواشف ذات الصيغة الجزيئية RMgl ، وبعض كيتونات الميثيل ، والأسيتالدهيد .

معايرة كارل فيشر Karl Fischer Titration

يُعد كاشف كارل فيشر مُعايَراً مفيداً ، إلى درجة كبيرة ، لتعيين كميات قليلة من الماء . ويحتوي هذا الكاشف على

مخلوط من البود ، وثاني أكسيد الكبريت ، مذاباً ، في مزيج من بيريدين وميثانول . ويتفاعل على هذا الكاشف مع الماء ، كالتالي :



فيؤكسّد SO_2 بواسطة I_2 في الخطوة الأولى ، وذلك بوجود الماء فقط ، وينتج مركب بيريدين - ثالث أكسيد الكبريت ، الذي يتفاعل بدوره مع الميثانول ، ليعطي كبريتات ميثيل بيريدينيوم Pyridinium metly sulfate (الخطوة ٢) ، وهذا ستكون النسبة المولية للتفاعل ، مول واحد I_2 لكل مول واحد من H_2O .

وتجدر الإشارة إلى أن كاشف كارل فيشر يتفاعل بسرعة مع الماء ، ويمكن استخدامه في المعايرة المباشرة . وحيث أن أول زيادة في البود مستضفي على المحلول لوناً أصفر فاتحاً ، فيمكن استخدام الكاشف المعابر نفسه كدليل ذاتي لهذا التفاعل ، ومع ذلك فانه من الصعوبة بمكان لكثير من الأشخاص ملاحظة نقطة النهاية اللونية هنا ، ويتطلب ذلك مهارة طويلاً . والطريقة الآلية البديلة للكشف عن نقطة النهاية هي الطريقة الأمبيرومترية amperometry (أنظر الفصل التاسع والعشرون) .

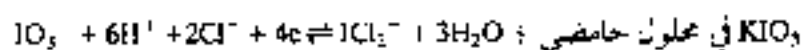
ويُصنّف كاشف كارل فيشر الميثانولي بعدم استقراره ، ويجب أن يُعاد تقييسه من آونة لأخرى . ويمكن تحضير كاشف أكثر استقراراً باستبدال الميثانول بمادة إثيلين جلايكول أو ثنائي إيثيل إثير ethylene glycol monomethyl ether $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ ، ويُستخدم الماء النقي أو نترات الصوديوم ثنائية الماء مذابة في الميثانول كمواضع فياسية أولية مفيدة لهذا الغرض . وعموماً ، يجب أن يُعَيَّن الماء الموجود أصلاً في الميثانول المُذِيب بمعايرة منفصلة ، ويُؤخذ قبعته في الاعتبار عند الحسابات . هذا ويمكن استخدام معايرة كارل فيشر بسهولة لتعيين كل من ماء الإماهة Water of hydration ، والماء الذي تحويه المذيبات العضوية ، والماء المحتص في المواد المختلفة ، والماء في عينات متفرقة أخرى .

Potassium Iodate and Potassium Bromate

يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم

يتميز هذان الملحان بأنهما مادتان قياسيَّتان أوثيتان ، وتمثلان عوامل مؤكسدة أقوى من البود ، ومستقرتان تجاه المواد العضوية مثل ورق الترشيح والأحماض العضوية والكحولات ، وكذلك ، فإن محاليلها المائية مستقرة بدون حدود . وبين الجدول ٦-١٣ بعض الأيونات التي يمكن تعيينها بواسطة يودات البوتاسيوم . ويلزم في بعض الطرق ضبط تركيز أيون الهيدروجين بجرّص ، بينما تُصنّف طرق أخرى بسرعة تفاعل بطيئة عند نقطة التكافؤ .

الجدول ١٢ : تطبيقات تستخدم فيها يودات اليونانيوم



الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
As^{3+}	AsO_4^{3-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}	N_2H_4	N_2
$\text{I}^- (\text{Cl}^-)$	ICl_2^-	CNS^-	$\text{SO}_4^{2-} + \text{CN}^-$
$\text{I}_2(\text{Cl}_2)$	ICl_2^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}
Ti^{3+}	Ti^{4+}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}
Hg_2Cl_2	HgCl_2		

المعايير المختزلة Reducing Titrants

يبيّن الجدول ١٢-٧ قائمة بالمعايير المختزلة الشائعة . ويمكن استخدام المواد القياسية الأولية منها لتحضير محاليل قياسية لها ، أو لتفيس المواد المعايرة المؤكسدة .

الجدول ١٢ - ٧ : قائمة ببعض العوامل المختزلة المستخدمة كمواقياس ومعايير

الكاشف	شروط وسط التفاعل	التفاعل التصفوي	E° (فولت)
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	حامض	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
Fe^{2+}	حامض	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.8
FeSO_4	حامض	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
As_2O_3	حامض	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.56
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	معتدل	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.17
Cr^{3+} (محضر عند الطلب)	حامض	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
Ti^{3+} (prepared)	حامض	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	-0.1
KI^-	حامض - معتدل - قلوي	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	حامض	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	معتدل - حمضي	$2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0.22
SnCl_2	حامض	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0.14
H_2S	معتدل	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	-0.14

أ - يعتمد الجهد على pH والظروف التجريبية الأخرى .

ب - موجود كمعايير قياسية .

تتضمن هذه الطرق إضافة كمية فائضة بكثرة من أيون اليوديد إلى العامل المؤكسد ، في وسط حامضي أو متعادل . يُختزل العامل المؤكسد كميًا ، وتتعلق كمية مكافئة له من اليود ، يمكن معايرتها باستخدام محلول قياسي من ثيوكيرينات الصوديوم . ويبين الجدول ٨-١٢ ملخصاً لبعض العوامل المؤكسدة ، التي يمكن تعيينها بهذه الطريقة .

الجدول ١٢ - ٨ : تطبيقات تستخدم فيها المعايرات المختزلة اليود (معايرة غير مباشرة)

(التفاعل) : $2I^- + (\text{oxidant}) \rightleftharpoons I_2 + (\text{product})$

عامل مؤكسد ناتج

(المعايرة) : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
IO_4^-	I_2	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$
IO_3^-	I_2	MnO_4^-	Mn^{2+}
BrO_3^-	Br^-	Ce^{4+}	Ce^{3+}
ClO_3^-	Cl^-	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}
$HClO$	Cl^-	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl_2	Cl^-	Cu^{2+}	Cu^+
Br_2	Br^-	O_3	O_2
I^-	I_2	H_2O_2	H_2O
NO_2^-	NO	MnO_2	Mn^{2+}
AsO_4^{3-}	AsO_3	كرومات فنتزية	Cr^{3+}
SbO_4^{4-}	SbO_3		

(Cr(II) في محلول حامضي : $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$)

الأيون المراد تعيينه	الناتج
Cr^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$
Fe^{2+}	Fe^{3+}

(Ti(III) في محلول حامضي : $Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e^-$)

الأيون المراد تعيينه	الناتج
Fe^{2+}	Fe^{3+}

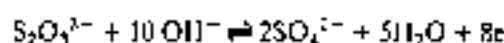
يستخدم النشا عادة كدليل في هذه المعايرات . ولا يضاف النشا مباشرة في بدء المعايرة ، بل يجب معايرة اليود بثيوكبريتات الصوديوم ، إلى أن يتحول اللون البني إلى أصفر شاحب ، ويوجد عند هذه النقطة كمية ضئيلة من اليود المطبق التي ما زالت غير متفاعلة . ثم يضاف دليل النشا عند هذه النقطة ، وينتج إضافة الثيوكبريتات مما يؤدي إلى تغير لون المحلول من الأزرق إلى عديم اللون . هناك طرق آتية أخرى يمكن استخدامها لتكشف عن نقطة النهاية بجانب استخدام النشا .

ولقد ذكرت سابقاً بعض الصعوبات الهامة التي تواجه المعايرات التي يستخدم فيها اليود وأيون اليوديد عند اخذ ث من الهالوجينات كمعايرات مؤكيدة . وفي الطرق اليودية ، نجد الإشارة إلى أهمية حسابات الكميات للتعامل مع $I_2-S_2O_3^{2-}$ من ناحية ، وكيفية التعامل مع محلول $S_2O_3^{2-}$ من ناحية أخرى .

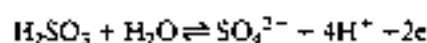
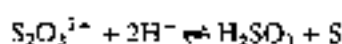
فتتوقف حسابات الكميات لهذا التفاعل على تحويل أيون الثيوكبريتات إلى أيون رباعي ثيونات tetrathionate ، وفقاً للتفاعل التالي :



شرط أن يكون المحلول أثناء معايرة اليود متعادلاً أو حامضياً ضعيفاً . أما إذا كان المحلول قاعدياً لدرجة كبيرة فإن ذلك سيؤدي إلى تكوين بعض الكبريتات وفقاً للتفاعل التالي :



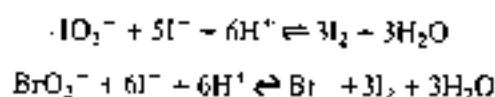
وفي المحلول الحامضي يتفكك $S_2O_3^{2-}$ كما يلي :



ومع أن حامض الكبريتوز يتفاعل مع اليود ، إلا أن حسابات الكميات لهذا التفاعل تختلف ، بالمقارنة بتفاعل الثيوكبريتات مع اليود .

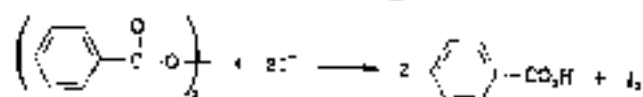
وتوافر ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ بحالة نقية جداً ، بالنسبة لمحتواها من ثيوكبريتات ، ولكن ما تحتويه من ماء غير محدد تماماً . ولهذا السبب ، فهي غير مناسبة لتكون مادة قياسية أولية ، ويجب أن تُقيس بحاليل هذا الملح مع مادة قياسية أخرى . ومن المعتاد ، أن تتم عملية التقييس باستخدام يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم .

فتوزن عينة من أحد الملحين بحوص ، وتذاب في الماء ، ويُحمض محلولها بالحامض H_2SO_4 ، ثم تضاف كمية فائضة من KI . ويتفاعل أيون اليوديد مع IO_3^- و BrO_3^- وفقاً للتفاعلين التاليين :



وتُعاير بعد ذلك كمية I_2 المنتقلة والمكافئة لكمية IO_3^- أو BrO_3^- مع محلول $Na_2S_2O_3$ ، ويُستخدم النشا كدليل . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدام أي من ، دايكرومات البوتاسيوم ، فلر النحاس النقي ، اليود النقي ، محلول $KMnO_4$ القياسي ، كبريتات السيريك كبذائل لكل من KIO_3 و $KBrO_3$ ولكنها لا تمتاز عنها في شيء .

ويعد أيون اليوديد مفيداً لتحليل البيروكسيدات العضوية التي تتضمن أحماض البيروكسي peracids ، وثنائي أسيل وثنائي الكيل إيبيروكسيدات diacyl and dialkyl peroxides ، والكيل اهيدروبيروكسيدات alkylhydroperoxides . ويمثل تفاعل أيون اليوديد مع بنزويل بيروكسيد benzoyl peroxide كما يلي :

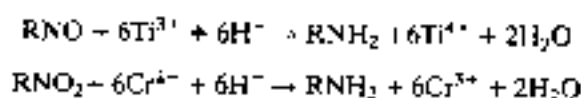


وتُعاير اليود المطلق مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي .

مُعَايِرَات مُخْتَلِة أُخَرَى Other Reducing Titrants

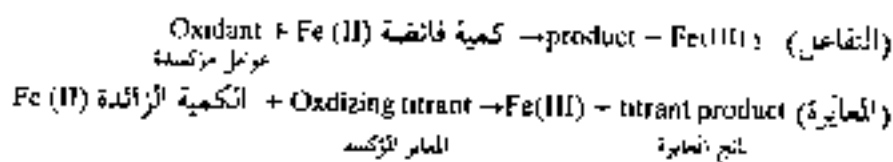
نعد كل من الأيونات $Sn(II)$, $Cr(II)$, $Ti(III)$ (الجدول ٨-١٢) عوامل مُخْتَلِة قوية ، وبالتالي يمكن استخدامها كمواد مُعَايِرَة . ومع ذلك ، فمن الصعوبة يمكن ، استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية ، وذلك ليلها في التفاعل مع أكسجين الهواء الجوي ، وبالتالي فإن عملها يجب أن تُحَفَظ تحت غطاء من النيتروجين ويجب أن تُقَيَس من آن لآخر ، وغالباً ما تُخَضَّر قبل استعمالها مباشرة . ولا تُستخدم هذه المُعَايِرَات إلا لظروف خاصة ، وذلك للأسباب المذكورة

ويمكن استخدام تيتانيوم (III) وكروم (II) لتحليل المجموعات الوظيفية التالية : نيترو ، نيترات ، إستر ، نيتروزو ، آزو . والعقبات الرئيسية التي جوبت في هذه الطرق تتمثل في ، حسابات الكميات للتفاعل ، ومعدل سرعته ، وفعالية المجموعات الوظيفية . وتكون التفاعلات مع كل من مجموعتي نيترو و نيترو على النحو التالي :



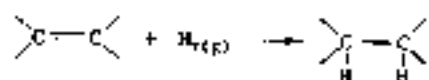
ويبرز من بين العوامل المختزلة محلول Fe (II) الذي غالباً ما يستخدم ولكن ليس كمعايير . إذ من المعتاد أن تُضاف كمية محددة وفائضة من محلول Fe (II) إلى العامل المؤكسد ، وتُعاير بعد ذلك الكمية الزائدة من Fe (II) بمحلول قياسي لعامل مؤكسد . ويبين الجدول ٩-١٢ قائمة بعدد من العوامل المؤكسدة التي يمكن تعيينها بهذا الأسلوب التثني .

الجدول ٩-١٢ تطبيقات يستخدم فيها محلول الحديد (II)



الأيون المراد تعيينه	الناتج
ClO_4^-	Cl^-
NO_3^-	NO
H_2O_2	H_2O
VO_3^-	VO^{2+}
Ce^{4+}	Ce^{3+}
MnO_4^-	Mn^{2+}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}

ونجدد الإشارة إلى أن بعض تفاعلات الاختزال مفيدة في التحليل لاهمية العامل المختزل كمعيار بل لأن أحد نواتجها أو أحد متفاعلاتها يكون غازاً . ويمكن إتمام عملية التحليل بقياس حجم (يجب أن يقاس كل من الضغط ودرجة الحرارة أو أن يقيأ ثابتين) الغاز المتفاعل أو الناتج . ومثال ذلك هدرجة hydrogenation المركبات العضوية غير المشبعة ، كما في التفاعل التالي :



ويمكن بهذه الطريقة ، تعيين مجموعات وظيفية أخرى متعددة الروابط ، مثل : الاستيلينات ، والمركبات الأروماتية ، ومجموعات الأزو ، والأحماض غير المشبعة ، ودايينات اقترانية Conjugated dienes . وتستخدم في العادة مساحيق ناعمة من فلزات ، مثل Pd أو Pt أو Ni ، كمواد حقايرة لهذه التفاعلات .

تعديل حالة التأكسد Adjustment of Oxidation State

التعديل إلى حالة تأكسد أدنى Adjustment to lower Oxidation

دُكر سابقاً أن العينة المحلّلة يجب أن تُختزل إلى حالة تأكسد أدنى قبل معايرتها مع عامل مؤكسد . وعليه فبعد إذابة العينة يجب أن يضاف إلى محلولها فائض من عامل مختزل الذي يعمل بدوره على تخفيض حالة التأكسد للعينة . وفي الوقت نفسه ، فإن الكمية الزائدة من العامل المختزل يجب أن تُزال قبل المعايرة ، وذلك خوفاً من تفاعله مع المعايير المؤكسد .

ونقد أدرج في الجدول (١٠-١٢) بعض المواد الأكثر شيوعاً (مركبات ، ومختزلات فلزية metal reducers) المستخدمة لتخفيض حالة تأكسد العينة إلى قيمة أصغر ، وكذلك أدرجت فيه طرق التخلص من كمية العامل المختزل الزائدة . وحيث أن تفاعل العينة مع هذه المواد من نوع تفاعلات التأكسد والاختزال العادية ، فيجب أن يكون بالإمكان التنبؤ بحدوث التفاعل مع العينة . وذلك بمقارنة جهدي الاختزال التقريبية للنظامين . ويظهر من الجدول أيضاً أن الخارصين يوفر أكثر الحالات قدرة على الاختزال .

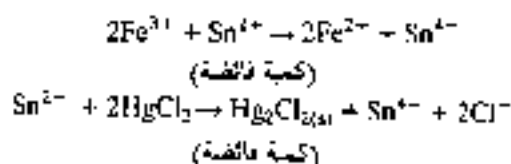
الجدول ١٠-١٢ : قائمة ببعض حالات الاختزال الشائعة

العامل المختزل	جهد الاختزال التقريبي* (فولت)	طرق التخلص من الكمية الزائدة
Ag	+ ٠.٨	الترشيح
Bi	+ ٠.٣	الترشيح
Na ₂ SO ₃ or SO ₂	+ ٠.٢	الغليان مع حامض
NH ₂ OH . HCl	-	-
SnCl ₂	+ ٠.١٥	أكسدة مع HgCl ₂
H ₂ S	+ ٠.١٤	الغليان
Na ₂ S ₂ O ₄	-	الغليان
Pb	- ٠.١٣	الترشيح
Cd	- ٠.٤	الترشيح
Zn	- ٠.٧٧	الترشيح

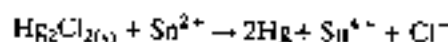
* يعتمد هذا الجهد على الظروف العملية للتجربة .

يستخدم كل من هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين و SnCl₂ بوجه خاص لاختزال Fe (III) إلى Fe (II) . ويمكن استخدام هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين أيضاً لاختزال Cu (II) إلى Cu (I) . وحيث أن NH₂OH . HCl عامل مختزل قوي معتدل فيجب أن يتم التخلص منه قبل البدء بالمعايرة ، ونظراً لعدم سهولة إزالته من التفاعل ، فهو لا يستخدم كثيراً في عمليات المعايرة هذه . ومع ذلك فيمكن استخدامه بطريقة ملائمة لتعديل حالة تأكسد كل من Cu و Fe في بعض الطرق ، شريطة أن يكون بالإمكان تحمّل الكمية الزائدة منه دون التأثير على التفاعل .

وبالمقابل فإنه يتم التخلص من كمية SnCl_2 الزائدة بإضافة HgCl_2 وتُثَلِّ التفاعلات التي تُبين اختزال الحديد ، والتخلص من كمية SnCl_2 الزائدة على النحو التالي :



وكلوريد الزئبقوز الناتج قليل الذوبان ، لدرجة أن وجوده في المحلول لا يتداخل مع عملية معايرة Fe(II) بالمعايير المؤكسدة . وإذا كانت كمية SnCl_2 الزائدة كبيرة جداً ، فيُحتمَل حدوث تفاعل آخر ، على النحو التالي :



وتكون راسب رمادي أو أسود دليل على حدوث مثل هذا التفاعل . وكما يظهر من التفاعل ، فإن الزئبق الناتج يمكن أن يتداخل في عملية المعايرة ، ولا سيما ، إذا كانت المادة المعايرة بيرمنجنات أو دايكرومات . ومن الجدير بالذكر ، أن التفاعل بين SnCl_2 و Fe(III) يجري عادة في محلول HCl (مع أنه غير مباشر له في التفاعل) ، ويجب أن يؤخذ في الاعتبار وجود أيون الكلوريد في المحلول عند اختيار المعايير المؤكسدة .

المختزلات الفلزية Metal Reductors

إن المختزلات الفلزية متعددة الاستعمالات ، وسهلة الاستعمال ، ويمكن إزاحة الزائد منها بسهولة أيضاً . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدامها لتحضير المعايير ، وتعديل حالة تأكسد العينات ، ويُبين الجدول ١١-١٢ بعض هذه المختزلات . ويمكن استخدام المختزلات الفلزية إما على صورة فلزات صرفة ، أو على صورة مملعات (Hg-Ag, Hg-Zn) . ومع أن استخدام كلا الصورتين متشابهة في التطبيقات العملية ، إلا أن المملعات تؤدي إلى اختزال تام ، وتكون كمية الفلز المستخدمة أقل (أي أن عملية الاختزال أسرع) ، ويمكن أيضاً إعادة استخدام الملمع مرات عدة ، كذلك ليس من الضروري إجراء معايرات ضابطة . (وتجدر الإشارة إلى أنه من الممكن أن يحتوي مختزل جون Jones Reductor على كمية قليلة من الحديد تعتمد على نقاوة الخارصين المستخدم ، الأمر الذي يؤدي إلى إضافة كمية من Fe إلى العينة) .

الجدول ١١ - ١٢ : بعض المختزلات الفلزية

النواتج		
الأيون الفلزي	$\text{Zn(H}_2\text{SO}_4)$	Ag(HCl)
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}
Ti^{4+}	Ti^{2+}	لا يحدث تفاعل
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{2+}	Cr^{3+}
MnO_4^-	Mn^{2+}	Mn^{2+}
MoO_4^{2-}	Mo^{3+}	Mo^{5+}
VO_3^-	V^{2+}	VO^{2+}

U^{9+}	U^{9+}, U^{3+}	UO_2^{2+}
Cu^{-} (على صورة معقد كلورو)	Cu^{+}	Cu^{2+}
لا يحدث تفاعل	Ag^{-}	Ag^{+}
لا يحدث تفاعل	لا يحدث تفاعل	Al^{5-}

وتتلخص طريقة استخدام هذه المختزلات الفلزية ، بملء أنبوب زجاجي بقطع صغيرة من ملح الخارصين ، ثم غمر العينة (تكون عادة محمضة بحامض H_2SO_4 أو HCl) خلال العمود ، بسرعة لا تتجاوز ٢٥ مل / الدقيقة .
ويستخدم محلول حامضي لغسل الملمغم ، ويُغليص ما تبقى من العينة فيه ، ويُجمع مسائل العينة والغسيل معاً ، ويُجرى خطوة المعايرة بعد ذلك .

ملمغم الخارصين Zinc Amalgam

يعد ملمغم الخارصين عاملاً مختزلاً قوياً جداً ، ويمكن استخدامه أيضاً لتحضير محاليل للأيونات $Cr(II)$ ، $Ti(II)$ التي تعمل بدورها كمعامل مختزلة مفيدة . كذلك يعمل هذا المختزل على إزاحة أيونات كل من Ag ، Cu من محلول العينة ، وذلك باختزالها إلى الصورة الفلزية .

وتجدر الإشارة إلى وجوب خلط محلول العينة من حامض النيتريك عند استخدام هذا المختزل ، وذلك لأن هذا الحامض سيُختزل إلى NH_2OH ، الذي سيتفاعل بدوره مع المعابر المؤكسد . كذلك يجب أن لا تحوي العينة بعض المواد العضوية المعينة والاسينات . ويمكن إزاحة هذه المواد إذا كانت موجودة تسخين العينة مع حامض الكبريتيك المركز ، حتى تتصاعد أبخرة الحامض ، وذلك قبل أن تُمرر العينة خلال المعامل المختزل .

وتتميز كثير من نواتج الاختزال بالخارصين (الموضحة في الجدول ١٢-١١) بشدة نشاطها ، أي أنها غير مستقرة وذلك مثل $Cr(II)$ ، $Ti(III)$. فتُجمع نواتج الاختزال هذه ، إما تحت أنيتروجين ، أو أن تُمرر في محلول يعمل كوسيط لحفظها ، الذي يكون في العادة محلول الحديدك ، (محلول $Fe(III)$) . فمثلاً ، عند تعيين التيتانيوم Ti ، يُمرر محلوله خلال المختزل مباشرة إلى محلول $Fe(III)$ فيختزل محلول $Ti(III)$ المراد تعيينه كمية مكافئة من $Fe(III)$ إلى $Fe(II)$ ، ويُعاير $Fe(II)$ الناتج باستعمال عامل مؤكسد مناسب . ومن ثم فإن الأيون $Ti(III)$ شديد النشاط لا يُفضل منفرداً مطلقاً .

الفضة كمعامل مختزل Silver Reductor

يُبين الجدول ١٢-١١ مقدرة بين دور كل من الفضة والخارصين كمعامل مختزلة ، ويُستخلص من هذا الجدول أن الفضة هي الأقل قدرة على الاختزال . وحيث أن الفضة عادة تكون مغطاة بطبقة من $AgCl$ ، فإنه يُفضل استخدام HCl على H_2SO_4 ليعمل كوسط حامضي

التعديل إلى حالة تأكسد أعلى Adjustment to Higher Oxidation State

إذا كانت المادة المعايرة عاملاً مختزلاً فيجب رفع حالة تأكسد العينة كميّاً إلى عدد أعلى قبل إجراء المعايرة . وعموماً

فإن عملية تعديل حالة التأكسد ، تجري إما بعد إذابة العينة في المحلول المناسب ، أو كجزء من إذابة العينة . وفي كثير من الأحيان يلزم استخدام عوامل مؤكسدة لإذابة العينة ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة حالة التأكسد للعينة أثناء الذوبان . وفي الحالة الأخيرة تضاف كمية فائضة من العامل المؤكسد إلى العينة ، ويسمح للتفاعل بالاستمرار لفترة من الزمن ، وفي النهاية تُستخدَم وسيلة مناسبة للتخلص من كمية العامل المؤكسد الزائدة . وتُشكّل خطوة إزاحة الكمية الزائدة من العامل المؤكسد خطوة ضرورية ، ذلك لأنه من المحتمل أن يتفاعل هذا العامل مع المعايير المختزل .

يُبين الجدول ١٢-١٢ قائمة بعض العوامل المؤكسدة ، التي تُستخدَم عادة لتعديل حالة التأكسد الأصلية إلى حالة تأكسد أعلى مستقرة . ويُوضّح الجدول أيضاً ، جهود الاختزال التقريبية والطرق المستخدمة للتخلص من الكمية الزائدة في كل حالة .

الجدول ١٢-١٢ : قائمة ببعض حالات التأكسد

العامل المؤكسد	جهود الاختزال التقريبية* (فولت)	طرق التخلص من الكمية الزائدة
O_3	٢.١	يتحلل بالغليان
$K_2S_2O_8$	٢.٠	يتحلل إلى $SO_3-SO_4^{2-}$ بالغليان
H_2O_2	١.٨	يتحلل بالغليان
$PbO_2(s)$	١.٥	الترشيح
$NaBiO_3(s)$		الترشيح
$KClO_3$	١.٥	يتحلل بالغليان بوجود حامض
$KMnO_4$	١.٥	بصاف $NaNO_3$ أو يُغلى مع HCl أو $NaNO_2$
$HClO_4$ (مسخن ومركّز)	١.٤	يُبرّد ويُخفّف بالماء
KIO_3	١.٢	يُرسب على صورة $Hg_2(IO_3)_2$

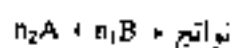
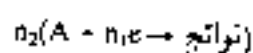
*تعتمد جهود الاختزال على ظروف التجربة .

ملخص Summary

يُلاحظ ، عند استعراض تطبيقات التأكسد والاختزال وطرقها المختلفة المبينة سابقاً في الجدول من ١-١٢ حتى ٩-١٢ ، أن الشروط العملية الدقيقة لإجراء التجارب لم تُذكر . ففي كثير من الحالات يلزم ملاحظة بعض الظروف الخاصة ، مثل إضافة مدة حقارة ، رفع درجات الحرارة ، تحديد تركيز الحامض أو القاعدة باحتراس ، وغيرها . كذلك ، يجب ملاحظة إجراء معايرة عكسية في حالات كثيرة ومن حسن حظ ، أن الطرق المفصلة وتدقيقة لكثير من هذه المعايير متوافرة ، وموثقة بحرص .

تتطلب الحسابات الخاصة بتفاعلات التأكسد والاختزال معرفة تامة بكل من معادلة التفاعل موازنة ، والنسبة المولية للتفاعل ، وبمحصلي على هذه المعلومات بموازنة المعادلات وفقاً لعدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة ، أثناء عمليتي الاختزال والتأكسد على التوالي ؛ ونستكمل الحسابات بعد ذلك ، بالطريقة نفسها ، كما في حسابات التبادل ، (أنظر الفصلين الثالث والرابع) . وبخلاف تفاعلات التبادل ، فإن تفاعلات التأكسد والاختزال غالباً ما تتضمن نسب مولية أكثر تعقيداً .

ونحسب نسبة التفاعل المولية في تفاعل التأكسد والاختزال ، بعد موازنة الإلكترونات . وكما هو معروف في الفصل الثالث فإن a تشير إلى عدد مولات العينة المحللة و b إلى عدد مولات المادة المعبرة . وبصورة عامة ، يمكن توضيح المعاملات a و b في تفاعلات التأكسد والاختزال على النحو التالي :



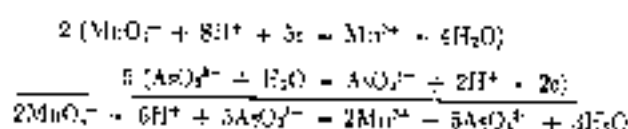
حيث تشير A إلى المادة المعبرة و B إلى العينة المحللة ، والنسبة المولية لهذا التفاعل $\frac{a}{b}$ هي $\frac{n_1}{n_2}$ وما يعنى الأمور أكثر أن قيم كل من n_1 و n_2 يجب أن نحسب على أساس الأيون أو الجزيء .

ومع أن وحدات العيارية ، يمكن استخدامها لهذه الحسابات إلا أن وحدات الصيغة هي التي سنستخدم هنا حتى تتشابه مع طرق الحسابات في حالات التبادل السابقة ، وكذلك لضرورة استعمال وحدات الصيغة (الجزيئية) في حسابات ثوابت الاتزان . ونحذر الإشارة هنا إلى أهمية الرجوع إلى طرق الحسابات في الفصل الثالث ، قبل الشروع بدراسة الأمثلة المشروحة فيما بعد .

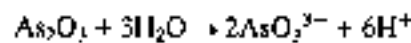
المثال ١٢ - ١ :

حضرت عينة من محلول $KMnO_4$ الذي سيستخدم لتحديد محتوى خام الحديد من حديد ، ثم قيس بمعايرتها مع عينة موازنة (٢١١٢رغم) من As_2O_3 الجاف المذابة في محلول حامضي . [حسب صيغة محلول $KMnO_4$ ، إذا لزم ٣٦٤٢ مل من $KMnO_4$ للوصول إلى نقطة التكافؤ مع As_2O_3 .

يمكن اشتقاق تفاعل المعايرة على النحو التالي :



بالرجوع إلى التفاعل ، يتبين أن نسبة التفاعل المولية له هي $\frac{5}{4}$. وحيث أن الزرنيخ وُزِنَ على شكل As_2O_3 ،
وكل مول واحد من As_2O_3 يعطي مولين من AsO_3^{3-} ، وفقاً للمعادلة التالية :



فإن النسبة المولية لهذا التفاعل تصبح $\frac{5}{4}$ ، أي أن مولين من AsO_3^{3-} تمثل مولاً واحداً من As_2O_3 ، وبالتالي فإن
نسبة التفاعل المولية تصبح : $\frac{5}{4} \times \frac{1}{2}$ أو $\frac{5}{8}$.
وتبعاً لذلك ، يمكن حساب الصيغة كما يلي :

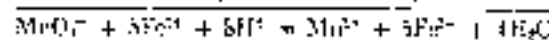
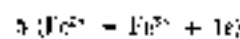
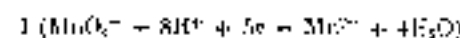
$$\text{وزن } As_2O_3 = \text{مل } KMnO_4 \times \text{ص } KMnO_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times As_2O_3$$

أي أن

$$211.2 \text{ جم} = 36.42 \text{ مل} \times \text{ص } KMnO_4 \times \frac{5}{8} \times 197.84 \text{ جم/مول} \\ \text{إذن ص } KMnO_4 = \frac{211.2}{36.42 \times \frac{5}{8} \times 197.84} = 0.2346 \text{ ص} \\ \text{المثال ١٢ : ٢-١٢}$$

صُهرت عينة من خام الحديد وزنها (٥٥٩٨ جم) مع $K_2S_2O_8$ في بوتقة خزفية باستخدام موقد ميكرو burner وذلك لمدة ساعة واحدة ، ثم أضيف في الماء بعد تبريدها . واختزلت الأيونات $Fe(III)$ إلى $Fe(II)$ بتحرير محلولها
المُحمّض بحامض H_2SO_4 خلال الحارصين المختزل . وبعد تعديّل حامضية المحلول ، غوّر الحديد (II) مع محلول
 $KMnO_4$ الذي خُضِرَ في المثال ١٢-١ . فإذا لزم ٣٦.٤٢ مل من $KMnO_4$ لتوصّل إلى نقطة التكافؤ فاحسب كمية الحديد
في العينة على شكل Fe_2O_3 %.

يُشتق التفاعل العام هذه المعادلة كما يلي :



وعند موازنة هذا التفاعل يظهر بأن النسبة المولية له $\frac{5}{1}$. ولذلك فإن :

$$\frac{\text{مل } KMnO_4 \times \text{ص } KMnO_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times Fe \times 100}{\text{وزن العينة}} = Fe\%$$

$$\frac{36.42 \text{ مل} \times 0.2346 \text{ ص/مل} \times (1/5) \times 55.85 \text{ جم/مول} \times 100}{211.2 \text{ جم}} = Fe\%$$

$$= 55.98 \text{ جم}$$

$$7.1772 = Fe\%$$

هذا ويجب أن تُغيّر النسبة المولية للتفاعل إذا كان المطلوب هو حساب % Fe_2O_3 وليس Fe ، وبما أن كل مول من Fe_2O_3 يعطي مولين من Fe فإن النسبة المولية للتفاعل ستصبح $\frac{5}{4} \times \frac{1}{4}$ أو $\frac{5}{16}$ وعليه فإن :

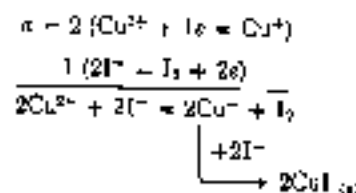
$$\frac{36.42 \text{ مل} \times 0.02346 \text{ مولي مول} / \text{مل} \times 2 / 5 \times 143.7 \text{ جم} / \text{ملي مول} \times 100}{559.8 \text{ جم}} = Fe_2O_3\%$$

$$Fe_2O_3\% = 54.83\%$$

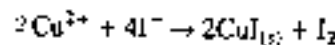
المثال ٣-١٢ :

أُذيبت عينة من سلك نحاس نقي وزنها ١.١٠٥ جم في HNO_3 ساخن . ثم أضيف لمحتولها كمية فائضة من KI ، ولزم مُعَيّرة اليود المنطلق ٣٩.٤٢ مل من محلول ثيوكبريتات وذلك إلى نقطة انتهاء عند استخدام النشا كدليل . فإذا عُوْجِدَت عينة من نحاس النحاس وزنها ٢.١٢٩ جم بالطريقة نفسها ولزم لمعايرة اليود المنطلق ٢٨.٤٢ مل من محلول ثيوكبريتات فاحسب % Cu في هذا الخام .

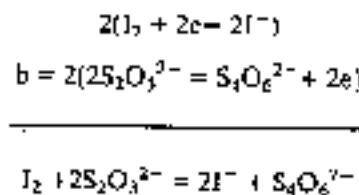
نُمثل التفاعلات على النحو التالي :



يظهر من التفاعل أن أيون النحاس $Cu(I)$ يكون ملح يوديد عديم اللون بوجود كمية فائضة من أيون اليوديد . ولذلك فعند موازنة التفاعل الميّن أعلاه يجب إضافة أيونين من اليوديد لكل طرف من أطراف التفاعل ، وعليه فنكتب معادلة التفاعل الكلي كما يلي :



ويكتب تفاعل المعايرة كما يلي :



ونبين بأن النسبة المولية للتفاعل هي ٢/٢ . وتبدأ لذلك فإن

$$\begin{aligned} \text{وزن Cu} &= \text{مل} \times \text{ص} = \text{نسبة المولية للتفاعل} \times \text{نسبة المولية للتفاعل} \times \text{جم} \\ 1.105 \text{ جم} &= 39.42 \text{ مل} \times \text{ص} \times \frac{2}{2} \times 63.54 \text{ جم} / \text{ملي مول} \\ \text{ص} &= 0.0441 \end{aligned}$$

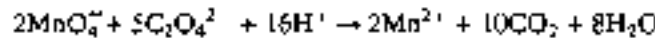
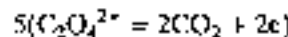
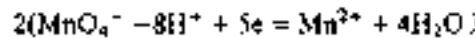
$$\frac{\text{مل} \times \frac{520}{1000} \times \text{النسبة المئوية للتفاعل} \times 100 \times \text{Cu}}{\text{وزن العينة}} = \text{Cu\%}$$

$$\frac{28.42 \text{ مل} \times 44.11 \times 10^{-3} \text{ ملي مول/مل} \times (2/1) \times 63.54 \times \text{مجم/ملي مول} \times 100}{212.9 \text{ مجم}} = \text{Cu\%}$$

$$\text{Cu\%} = 37.41 \%$$

مثال ١٢-٤ :

يمكن تعيين كمية الكالسيوم في الدم أو البول في المختبرات الطبية ، بواسطة معايرة التأكسد والاختزال . وبُنيت هذه الطريقة على ترسيب Ca(II) على شكل CaC_2O_4 ، وترشيح الراسب ثم إذابته ثانية ، ومعايرة محلول $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ مع محلول KMnO_4 ، بوجود وسط حامضي قوي . فإذا كانت عينة البول قد جُمعت على مدى ٢٤ ساعة ، ثم بُعِثَتْ بحفَرٍ إلى حجم صغير (أصبح وزنها ١٠٠٠ غم) ، وعولجت بعد ذلك بالطريقة المناسبة لفصل CaC_2O_4 فإذا لَزِمَ ٢٧.٥٠ مل من محلول ٠.٠٨٥٥٤ م. ص KMnO_4 لمعايرة CaC_2O_4 انتهاءً ، فاحسب ملجرامات الكالسيوم التي تُطْرَح في البول في مدة ٢٤ ساعة . قُتِل تفاعلات المعايرة كما يلي :



وحيث أن ،

$$\begin{aligned} \text{وزن Ca} &= \text{مل} \times \frac{1000}{1000} \times \text{النسبة المئوية للتفاعل} \times \text{Ca} \\ \text{ملجرامات Ca} &= 27.50 \text{ مل} \times 0.08554 \times 10^{-3} \text{ ملي مول/مل} \times \left(\frac{5}{2}\right) \times 40.08 \times \text{مجم/ملي مول} \\ &= 23.57 \text{ مجم} \end{aligned}$$

وحيث أن العينة الأصلية جمعت على مدى ٢٤ ساعة ، فإن كمية الكالسيوم المطروحة في البول هي ٢٣.٥٧ مجم / ٢٤ ساعة . ويُعزَّز الشخص البافع العادي في البول - إذا تناول وجبات معتادة - ما معدله ١٠٠ - ٣٠٠ مجم Ca في ٢٤ ساعة .

تعد عملية تعيين المواد القابلة للتأكسد في الماء ، إحدى تحاليل البيئة المهمة لتقويم عينات الماء سواء المعالج منها أو الملوثة ويعتمد نوع المادة القابلة للأكسدة والموجودة في الماء على نوع عينة الماء ، فهي إما أن تكون عضوية أو غير عضوية أو كليهما . والطريقة التي استخدمت لفترة طويلة من الزمن لتعيين المواد القابلة للتأكسد ، تعتمد على قياس الكمية المستهلكة من محلول معيار مؤكسد (مثل KMnO_4 تحت مجموعة معينة من الظروف . ومع أن هذه الطريقة رسخت واستخدمت على مدى واسع إلا أنها ليست طريقة كمية تماماً ، ولذلك فإن كثيراً من الملوّثات (الصناعية بشكل خاص) لم تُعَيَّن بهذه الطريقة . وتسجل نتائج هذه التجربة عادة على شكل كمية البيرومنجات المستهلكة ، ووحدة حجم KMnO_4 / لتر من الماء .

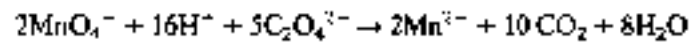
فاذا مُزِجَت ١٠٠ مل من عينة الماء مع ٥ مل من H_2SO_4 ٢٥٪ و ١٥٠٠ مل من ٠.٠٢٤١٠ ن. ص في دورق إيرلنمير Erlenmeyer flask المزود بمكبّف . وسُخِّن المزيج حتى الغليان ، ثم تُرِكَ يغلي ببطء لمدة ١٠ دقائق بالضغط . ونقح ذلك إضافة ١٥٠٠ مل من ٠.٠٥٠٨٤ ن. ص حامض أكساليك إلى المحلول الساخن . وحويرت الزيادة من حامض الأكساليك عكياً مع ٠.٠٢١١٠ ن. ص KMnO_4 واستهلك ٥١٤ مل (علياً بأن ظهور لون البيرومنجات الوردية الدائم كان قد اتَّخَذَ كمؤشر لنقطة النهاية) . احسب ملجرامات KMnO_4 المستهلكة لكل لتر من الماء .

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المضافة} = \text{مل } \text{KMnO}_4 \times \text{ص } \text{KMnO}_4 \times \text{النسبة المئوية للتفاعل}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المضافة} = ١٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٠٢٤١٠ \text{ ن. ص / مل} \times ١٥٨ \text{ ص / مل} = ٥٧١٨ \text{ ص}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = \text{ص } \text{KMnO}_4 \times \text{مل } \text{KMnO}_4 \times \text{النسبة المئوية للتفاعل} - \text{ص } \text{KMnO}_4 \times \text{مل } \text{KMnO}_4 \times \text{النسبة المئوية للتفاعل}$$

وتُعيَّن النسب المولية من التفاعل التالي :



$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = (١٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٠٥٠٨٤ \text{ ن. ص} - ٥١٤ \text{ مل} \times ٠.٠٢١١٠ \text{ ن. ص}) \times \frac{٥}{٢} \times \frac{١٥٨}{١٠٠} = ٣١٠٦ \text{ ص}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = ٣١٠٦ \text{ ص}$$

$$\text{٥٧١٨ ص} - ٣١٠٦ \text{ ص} = ٢٦١٢ \text{ ص} = \text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ / ١٠٠ مل } \text{H}_2\text{O}$$

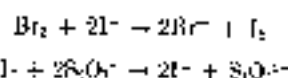
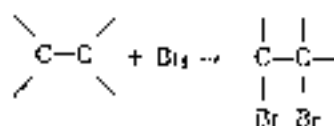
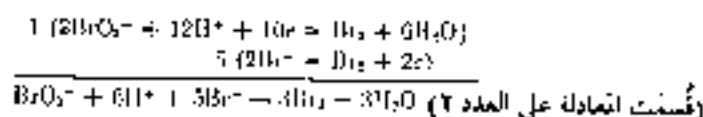
$$= ٢٦١٢ \text{ ص } \text{KMnO}_4 \text{ / لتر ماء}$$

احسب النسبة المئوية لحمض ميثاكريليك methacrylic acid الموجودة في بيرميل حامض ميثاكريليك $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H})]$ (الوزن الجزيئي ٨٦.٠٩) التي ستستخدم لتحضير بلمر ميثاكريلات .

أخذت عينة مُثَلَّة للسائل الموجود في البيرميل ووزن منها بالصبط ٢١٠٠ جم ، وأذيت في الماء (يمكن استخدام

مذيبات أخرى ، ويتوقف ذلك على ذائبية العينة) . فإذا فُرِغَت فِئْتة بِرُومَة bromination flask من الهواء وأُصِفَتَ مَا ٢٥.٠٠ مل من محلول $KBrO_3$ القياسي الذي يحوي كمية فائضة من KBr (يجب أن تكون كمية BrO_3^- زائدة عن حاجة ما محتوية العينة من الأوليفين بمقدار ١٠-١٥٪) . وأُصِفَتِ لِنَفِئَةِ بَعْدَ ذَلِكَ كَمِيَّةٌ مِنْ H_2SO_4 ثُمَّ مَحْلُولُ الْعِيْنَةِ الْمُرَادِ تَعْيِينُهَا ، وَمَحَالِيلُ الْغَسْبِلِ ؛ سَيَنْطَلِقُ الْبُرُومُ حَالِ تَحْمِيضِ الْمَحْلُولِ . فَإِذَا لُقِّتِ الْفِئْتَةُ بِقِطْعَةٍ مِنَ الْقَمَاشِ الْفَاقِمِ ، أَوْ وُضِعَتْ فِي الظَّلَامِ وَرَجَّتْ أَثْنَاءَ ذَلِكَ لِمُدَّةٍ سَعِ دَقَائِقُ عَلَى الْأَقْلَى (بِعَمْدِ زَمَنِ التَّفَاعُلِ عَلَى الْعِيْنَةِ) ثُمَّ أُصِفَتِ بَعْدَ ذَلِكَ مَحْلُولُ $KI-NaCl$ وَلِزِمَ لِمُعَايَرَةِ الْيُودِ الْمُنْتَطَلِقِ ١٦.١٤ مل من ٠.١٩٥١ ن. ص $Na_2S_2O_3$ (بِاسْتِخْدَامِ النِّشَا كَدَلِيلٍ) . وَأَخِيرًا ، أُعِيدَتْ خَطَوَاتُ التَّجَرِبَةِ كَامِلَةً وَلَكِنْ بِغِيَابِ الْعِيْنَةِ الْمُرَادِ تَعْيِينِهَا وَلِزِمَ فِي هَذِهِ الْخَاتَمَةِ ٤٠.٤٢ مل من $Na_2S_2O_3$ لِمُعَايَرَةِ الْيُودِ الْمُنْتَطَلِقِ .

نُكْتُبُ التَّفَاعُلَاتِ الْخَاصَّةَ عَلَى التَّحْوِيلِ التَّالِي :



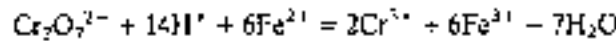
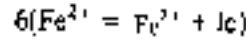
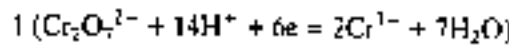
$$\frac{\begin{aligned} & \text{مل } S_2O_3^{2-} \times \text{ص } S_2O_3^{2-} - \text{ص } S_2O_3^{2-} \times \text{مل } S_2O_3^{2-} \\ & 100 \times \text{النسبة المئوية للتفاعل} \times CH_2 = C(CH_3)CO_2H \end{aligned}}{\text{وزن العينة}} = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

$$\frac{\begin{aligned} & (٤٠.٤٢ \text{ مل} \times ٠.١٩٥١ \text{ ن. ص / مل} - ١٦.١٤ \text{ مل} \times ٠.١٩٥١ \text{ ن. ص / مل}) \times \frac{1}{4} \\ & \times ٨٦.٠٩ \text{ ن. ص / مل} \times 100 \end{aligned}}{٢١.٠ \text{ حجم}} = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

$$92.81\% = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

البيان ١٢-٧ :

يُمْكِنُ تَعْيِينَ الْكُرُومِ فِي خَامَةِ بِأَذَابِهِ هَذَا الْحَلَامِ ، ثُمَّ أُكْسِدَ الْكُرُومُ الْمَوْجُودُ إِلَى الْكُرُومِ (VI) . وَبَعْدَ تَحْمِيضِ الْمَحْلُولِ (يَتَكُونُ الْأَيُونُ $Cr_2O_7^{2-}$ عِنْدَ التَّحْمِيضِ) ، تُضَافُ كَمِيَّةٌ فَائِضَةٌ مِنْ مَحْلُولِ الْحَدِيدِ (II) الْقِيَاسِيِّ ، وَيُعَايَرُ الزَّائِدُ مِنَ الْحَدِيدِ (II) مَعَ مَحْلُولِ $K_2Cr_2O_7$ الْقِيَاسِيِّ . أُخِذَتِ عِيْنَةٌ وَزَنَها ٢٨.٠١ ر. جَمَّ وَعُوِلِجَتْ بِالطَّرِيقَةِ الْمَذْكُورَةِ نَفْسِهَا . فَإِذَا أُصِفَتِ لِمَحْلُولِ هَذِهِ الْعِيْنَةِ ٧٥.٠٠ مل بِالضَّبْطِ مِنْ ٠.١٠١٠ ص $FeSO_4$ ، وَلِزِمَ لِلْمُعَايَرَةِ الْعَكْسِيَّةِ ١٦.٨٥ مل من ٠.٢٥٠٧ ن. ص $K_2Cr_2O_7$. اِحْسِبِ %Cr فِي الْعِيْنَةِ الْأَصْلِيَّةِ . نُكْتُبُ التَّفَاعُلَاتِ الْخَاصَّةَ هُنَا كَمَا يَلِي :



ولذلك فإن ،

(مل مولات Fe(II) المأخوذة - مل مولات Fe(II) المتبقية × النسبة المولية للتفاعل) × النسبة المولية للتفاعل × Cr × 100 = Cr%

وزن العينة بالمليجرامات

$$\frac{100 \times 54.00 \times (6/4) \times (1/6 \times \text{ص } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times \text{مل } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{مل } \text{Fe}^{2+} \times \text{ص } \text{Fe}^{2+}} = \text{Cr\%}$$

وزن العينة

$$\frac{(75.00 \text{ مل} \times 0.0101 \text{ مل مول/مل} - 16.85 \text{ مل} \times 0.00725 \text{ مل مول/مل} \times (1/6 \times (6/4) \times 54.00 \text{ جم/مل} \times 100))}{280.1 \text{ جم}} = \text{Cr\%}$$

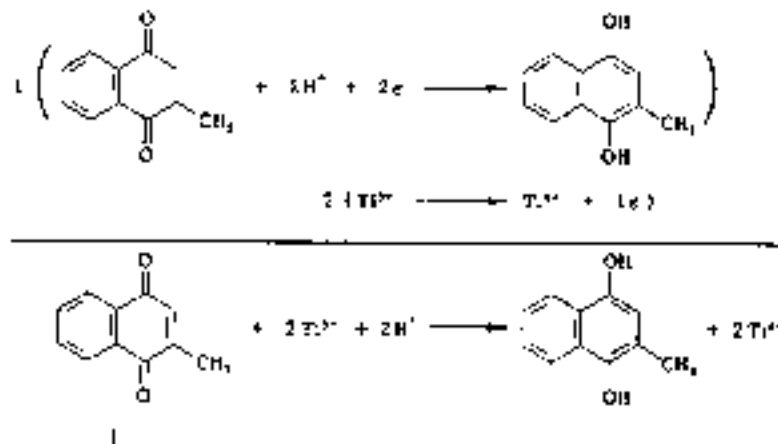
$$\text{Cr\%} = 31.19\%$$

المثال ١٢

ميناديون Menadione (٢ - ميثيل - ١ ، ٤ - نافتوكينون 2-methyl-1,4-naphthoquinone) مادة مفيدة لعلاج قلة

بروثرومين الدم hypoprothrombinemia وفي التطبيقات البيطرية ، ويمكن تعيبيه بالمعايرة المباشرة مع Ti(III) .
أُخذت عينة مقدارها ٢١١٤ رجم وأذيت في مزيج من ٢:٣ ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{HClO}_4$ ، وأضيف لها كمية من
كربونات الصوديوم وثرثرات الصوديوم الجافة ، ثم عيرت تحت غطاء من N_2 أو CO_2 مع محلول TiCl_3 . فإذا لزم
للمعايرة ٣٢١٣ مل من ٧٥٧٣ ر ص TiCl_3 ، إحتسب النسبة المئوية لنقاوة العينة .

تُكتب التفاعلات الخاصة في هذه المعايرة على النحو التالي :



$$\frac{\text{مل. م.} \times \text{ص. ٢١٠} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 \times 100}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ ميناديون}$$

$$\frac{3412 \text{ مل} \times 0.7573 \text{ ر.م. مولي} / \text{مل} \times (2/1) \times 1722 \text{ ر.م. مولي} / \text{مجم} \times 100}{2114 \text{ ر.م. مولي}} = \% \text{ ميناديون}$$

$$\% \text{ ميناديون} = 99.05 \%$$

١ - أكتب التفاعل الموزون لكل من المعاير التالية (مضبطاً حالات التفاعل إن كانت حامضية أو قاعدية أو متعادلة)

أ - تقيس KMnO_4 مع $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

ب - تقيس KMnO_4 مع As_2O_3

ج - تقيس $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ مع As_2O_3

د - تقيس $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ مع كبريتات حديدوز ثنائي أمونيوم ferrous ethylenediammonium sulfate

٢ - ما ميزات استخدام KMnO_4 على Ce^{4+} كمعاير مؤكسد ؟

٣ - اقترح أسباباً لعدم استخدام العوامل المؤكسدة التالية كمعاير :

أ - HNO_3 ساخن د - Na_2O_2

ب - HNO_3 بارد ه - H_2S

ج - H_2SO_4 ص و - Br_2

٤ - بين لماذا نستخدم المعاير المؤكسدة في مجالات أوسع من المعاير المختزلة .

٥ - اشرح لماذا نستخدم في الغالب أسنوب المعايرة العكسية في المعاير التي نستخدم فيها العوامل المختزلة

٦ - بين ماذا يحدث لصيغة محلول KMnO_4 إذا حدث فيه تحول إلى MnO_2

٧ - هل تغير قدرة KMnO_4 على الأكسدة كنتيجة لتكون MnO_2 ؟

٨ - أذكر عدة مواد قياسية أولية يمكن استخدامها لتقيس المعاير المختزلة .

٩ - قارن بين قدرات Ce^{4+} على الأكسدة في كل من الأحماض التالية : $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4$

١٠ - قارن بين المزايا والمآخذ على تعيين Ca^{2+} بطريقة التحليل الوزنية على شكل CaC_2O_4 وتعيينه بمعايرة على شكل

CaC_2O_4 مع KMnO_4

١١ - ما المقصود بالطريقة اليودية ؟

١٢ - أذكر عدة مواد قياسية أولية يمكن استخدامها لمعايرة المعاير المؤكسدة .

١٣ - بين لماذا يُعد اليود مفيد كعامل مؤكسد مع أن قدرته على الأكسدة متوسطة .

١٤ - ما الدور الذي يلعبه KI في محلول KI-I_2 ؟

١٥ - قارن بين قدرتي Ag كعامل مختزل بوجود HCl وبغيابه .

١٦ - بين لماذا يمكن استخدام Fe^{2+} - فيانثرولين (فيروين) كدليل في معاير Ce^{4+} ولكن ليس في معاير $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

- ١ - عُوِيْرَت ٤.٠ر٠٠ مل من محلول $H_2C_2O_4$ مع ٣.٠ر٠٠ مل ٤.٠٠٠ ص $NaOH$ ، وفي الوقت نفسه لزم ٦.٥ر٠٠ مل من محلول $KMnO_4$ لمعايرة ٤.٠ر٠٠ مل من $H_2C_2O_4$ نفسه ، ما صيغة محلول $KMnO_4$ ؟
- ٢ - قُبِسَ محلول $KMnO_4$ مع As_2O_3 ، بوزن كمية من As_2O_3 مقدارها ٢.١٤٥ ر٠ جم ، وبعد معالجتها بالطريقة المناسبة ومعايرتها مع $KMnO_4$ استهلك ٤.٢٤٤ ر٠ مل . احسب صيغة محلول $KMnO_4$.
- ٣ - احسب عدد مللترات محلول $K_2Cr_2O_7$ (الذي يحوي اللتر منه ٢.٤ر٠٠ جم من الملح النقي) التي يمكن أن تتفاعل مع ٣.٣١٥ ر٠ جم من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ في محلول حامضي مخفف .
- ٤ - احسب ملجرامات H_2O_2 التي ستتفاعل مع ٤.٠ر٠٠ مل من محلول ٠.٣١٠٠ ص $KMnO_4$ في وسط حامضي .
- ٥ - أُذِيَت عينة نقية من KIO_3 وزنها ٠.١٥٢١ ر٠ جم ، وحُصِّ محلولها ، ثم أُضِفَ لها فائض من KI ، فإذا لزم لمعايرتها ٢.٤ر١٢ مل من محلول ثيوكبريتات ، احسب تركيز هذه العينة بوحدات الصيغة ؟
- ٦ - أُذِيَت عينة من $KBrO_3$ وزنها ٢.٠١٨ ر٠ جم وحُصِّ محلولها ، وأُضِفَ له فائض من KI . فإذا لزم لمعايرتها ٣.٦ر١٥ مل من محلول ثيوكبريتات ، احسب تركيزها بوحدات الصيغة .
- ٧ - استُخْدِمَت عينة من تترات صوديوم ثنائي مائي (٢٣.٠١) وزنها ٢.٠٠٥ ر٠ جم ، لتفيس كاشف كارل فيشر . فإذا لزم ١.٤ر١٢ مل من المعاير ، فاحسب عيار Titer المعاير معبراً عنه بملجرامات الماء لكل مل من مُعَايِر كارل فيشر .
- ٨ - أُذِيَت عينة حديد وزنها ٣.١٥٥ ر٠ جم ، وبعد اختزالها بالطريقة المناسبة عُوِيْرَت مع محلول $K_2Cr_2O_7$ الذي تحوي كل ١.٠٠٠ مل منه ٤.٢٥٠ ر٠ جم من $K_2Cr_2O_7$ النقية ، ولِزِمَ هذه المعايرة ٤.٢ر١٥ مل من محلول $K_2Cr_2O_7$ احسب $Fe\%$ في العينة .
- ٩ - أُذِيَت عينة كالسيوم وزنها ٢.٠١٠ ر٠ جم ورُسِّب الكالسيوم على شكل CaC_2O_4 ، وبعد المعالجة المناسبة ، عُوِيِرَ محلول $C_2O_4^{2-}$ مع ١.٨ر٥٥ مل من ٠.١٠٠٠ ص $KMnO_4$. احسب $CaO\%$ في العينة .
- ١٠ - عُولِجَت عينة غير نقية من L- سيستين $HSCl_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot CO_2H \cdot L$ -Cysteine (١٢١ر٣) وزنها ١.٥٨٠ ر٠ جم مع ٢.٥ر٠٠ مل من محلول البود . ولِزِمَ ١.٢ر١٠ مل من محلول ٠.١٠٥٠ ص ثيوكبريتات لمعايرة الزائد من البود . ثم عُولِجَ محلول ضابط blank بالطريقة نفسها ، ولِزِمَ لمعايرته ٢.٧ر١٢ مل من ثيوكبريتات . احسب النسبة المئوية لنقاوة L- سيستين .
- ١١ - ما النسبة المئوية لنقاوة Fe_2O_3 غير النقي ، إذا لِزِمَ ٣.٣ر٤٦ مل من محلول ٠.١٠١٠ ص Ca^{++} لمعايرة عينة منه وزنها ١.٠١ ر٠ جم .
- ١٢ - حُفِّضَت ٣.٠ر٠٠ مل من محلول H_2O_2 إلى ٢.٥٠ مل ، ثم أُخِذَ منها ٢.٥ر٠٠ مل ، وبعد ضبط حموضتها عُوِيِرَت مع محلول ٠.٥١١٠ ص $KMnO_4$ ولِزِمَ ٣.٣ر١٢ مل لهذه المعايرة . احسب جرامات H_2O_2 الموجودة في كل ١.٠٠ مل من المحلول الأصلي .
- ١٣ - رُسِّب الكالسيوم الموجود في ١.٠ر٠٠ مل من عينة مصل Serum على شكل CaC_2O_4 ، ثم أُذِيَب الراسب وعُوِيِرَ مع ٩.٦٨ ر٠ مل من ٠.٠١٠١٠ ص $KMnO_4$. احسب ملجرامات Ca / ١ مل من المصل .

- ١٤ - * أذيت عينة من البيروكسيد غير النقي وزنها ٤١١٢ر. جم ، وعولجت مع كمية فائضة من KI . احسب %O₂ في هذه العينة ، إذا لزم ١٣ر٤٥ مل من ٠.٨٤٥ر. ص ثيوكبريتات لمعايرة اليود المنطلق .
- ١٥ - * احسب حجم غاز H₂ على الظروف المعيارية (STP) اللازم لدرجة ٤١٢١ر. جم من إسيوتين 1-butene (٥٦ر١٠)
- ١٦ - أذيت عينة من خام النحاس وزنها ٢٠٥٠ر. جم ، وبعد معالجتها بالطريقة المناسبة ، أضيفت لها كمية فائضة من KI . فإذا عُوبِرَ I₂ المنطلق وَلِزِمَ ١٥ر٢٦ مل من ٠.٤٠٠ر. ص Na₂S₂O₃ للوصول إلى نقطة النهاية باستخدام النشا كدليل . احسب %Cu في هذه العينة .
- ١٧ - * أذيت عينة من K₂Cr₂O₇ النقية (وزنها ١٨٨٠ر. جم) ، وحُضِّ محلولها ثم عولج بفائض من KI . فإذا لزم ٤١ر١٥ مل من محلول الثيوكبريتات لمعايرة I₂ المنطلق ، فاحسب صيغة محلول الثيوكبريتات .
- ١٨ - يمكن تعيين As في ميدات الزرنيخ arsenic insecticides الحشرية ، بمعالجة العينة مع HCl يغلي وذلك بوجود عامل مختزل ، فيتنتج AsCl₃ الذي يجمع ويُعَايَر مع محلول اليود . فإذا لزم ٢٥ر٤٢ مل من ٠.١١٢١ر. ص I₂ لمعايرة عينة مُبَيَد وزنها ٤١١٥ر. جم . احسب %As في العينة .
- ١٩ - أذيت عينة من مسحوق التبييض bleaching powder وزنها ٥١٢٥ر. جم ، ثم حُصِّطت ظروف المحلول وأضيفت له فائض من KI . وعُوبِرَ I₂ المنطلق مع ٣١ر٤٤ مل من ٠.٢٢١٠ر. ص ثيوكبريتات . احسب %Cl₂ الموجود في هذه العينة .

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

الفصل الثالث عشر الأقطاب الانتقائية للأيونات Ion-Selective Electrodes

مقدمة Introduction

إن دور قطب الكشف في طرق التأكسد والاختزال ، يتمثل في تحسس وجود أو تركيز الصورة المؤكسدة أو المختزلة لزوج تأكسد واختزال معين . ويكون قطب الكشف عادة من الفلزات النشطة الحاملة مثل Pt ، ويقاس جهد الخلية التي تحتوي هذا القطب باستخدام قطب مقارنة . وفي هذا النوع من الخلايا ، لا يشارك البلاتين فعلياً في التفاعل نصف الخلية الكهروكيميائي ، ويتمثل دوره الأساسي في جميع الإلكترونات ، التي تكون جزءاً من هذا التفاعل . وعلى نحو آخر ، فهناك بعض المواد التي إذا استخدمت كأقطاب كاشفة ، فإن دورها لا يكون لجميع الإلكترونات فحسب ، بل أنها تشارك أيضاً ، بشكل فعلي ، في التفاعل نصف الخلية . فمثلاً ، يستجيب قضيب الخارصين لتركيز $Zn(II)$ ، بل وقضيب النحاس لتركيز $Cu(II)$ ، والزئبق لتركيز $Hg(II)$. ويعمل كل من هذه الفلزات (وفلزات أخرى متعددة) كأقطاب انتقائية تجاه أيوناتها .

هذا . ومن السهل استخدام هذه الأقطاب الانتقائية ، إذ يحس زوج من الأقطاب (القطب الانتقائي للأيون وقطب المقارنة) في محلول المادة المحللة ، ثم يحسب تركيز العينة من جهد الخلية المقاس . ومن الصعوبات التي تواجه استخدام كثير من الفلزات كأقطاب انتقائية نذكر ما يلي :

تفاعلاتها غير محددة جيداً ، كذلك فإن جهد القطب الفلزي يتغير مع التغيرات التي تحدث على سطحه . ولهذا ، فمع تواجد كثير من الأقطاب الفلزية الانتقائية للأيونات (Hg, Cu, Zn) إلا أن غالبيتها تعاني من مجموعة من الصعوبات المذكورة .

ويضاف إلى ذلك أن كثير من الأيونات ذات أهمية في التحاليل الكيميائية ، ولكنها لا تشارك في نصف الخلية الذي يتضمن القطب الفلزي . وأيون الهيدرونيوم مثلاً ، هو نموذج هذه الأيونات ، فالقياس الصحيح لأيون الهيدرونيوم يعد ذا أهمية كبرى في المجالات العلمية المختلفة . وعليه ، فالمطلوب أن تتوافر الإمكانيات لجعل طريقة قياس هذا الأيون في محاليله صحيحة ، ويمكن تطبيقها في العمليات الروتينية ، تحت أي ظروف ، وعند أي قيمة من التركيز . وهناك أيضاً أيونات أخرى كثيرة ، لا تكون طرفاً في زوج تأكسد واختزال الفلز ، أو ليس من السهولة التعامل مع فلزاتها ، مثل : $SO_4^{2-}, F^{-}, NH_4^{+}, Na^{+}, K^{+}$ وغيرها .

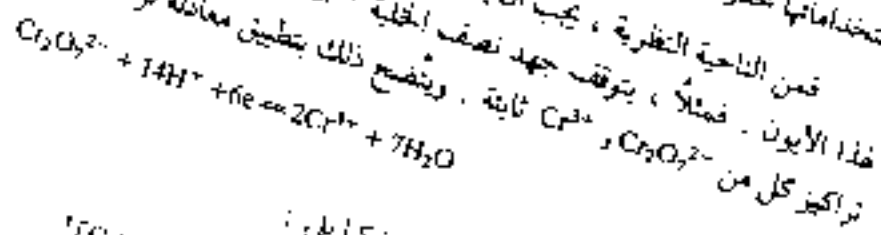
ولقد أمكن تحري خصائص كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات ، ووجد بأن هذه الأقطاب مفيدة جداً للاستعمال . ولا يتركز مبدأ عمل كثير من هذه الأقطاب على أنصاف خلايا التأكسد والاختزال ، مثل نصف الخلية Zn^{2+}/Zn ، ولكنها تعتمد في عملها على وجود أغشية membranes بها ، أي على ما يدعى بجهود التبادل exchange

potentials . وسيتكشّر هذا الفصل لدراسة الأقطاب الانتقالية للأيونات ، وتطبيقاتها ، مع التركيز على قياس قيمة pH في المحاليل .

لقد كُتبت معظم أجهزة تطوير أقطاب كاشفة لأيون الهيدرونيوم ، وذلك لالتعنين قيمة pH ، أو حامضية المحلول ، من أهمية في مراقبة صرامة لقيمة pH . وتُضبط أيضاً قيمة pH واحدة . وقيمة pH الدم ، بواسطة كيمياء جسم الإنسان ، إلى مدى تحدّد من الدقة ، في حدود أعشار قليلة من وحدة pH واحدة . وتعتمد كفاءة إنتاج المصوغات الغذائية على مراقبة البشرة . وتؤثر قيمة pH في معدة الإنسان مباشرة على عملية الهضم ، في حين أن قيمة pH المناسبة للجِلد أساسية جداً لسلامة تواجد المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات ، ونشاط البكتيريا فيها . وتعتمد كفاءة إنتاج المصوغات الغذائية على مراقبة قيمة pH ، ومراقبة قيمة pH لباه النهر ، أو البحيرة ، مثلاً ، وتعمل على حفظ التوازن السليبي فيها ، وذلك لاهميتها في تنظيم الماء من تأثير مباشر على الوظائف الفسيولوجية ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، وذلك للحفاظ على التوازن السليبي . تعيش في هذه المياه ، وعليه فإن على المصانع أن تُراقب قيمة pH للمياه العادمة ، حيث يمكن اعتماداً على معرفة هذه القيم توفير الظروف الضرورية لعملية التحليل الكيميائي ، أو أنها تحدد الظروف المناسبة لحدوث التفاعل . هذا ، ومن المحتمل أن لا يكون من باب التحيز ، إذا قيل بأن قياس قيم pH أو الحموضة هي واحدة من أكثر القياسات التي تتم غالباً في التحاليل الكيميائية .

وفي الواقع فإن معظم قياسات pH تتم في الوقت الحاضر باستخدام قطب الزجاج glass electrode . ويتوافر هذا القطب بأشكال ونصبينات متنوعة . ويرجع الفضل في تطويره إلى أهمية الاستخدامات الواسعة لقيم pH المقاسة به ، كضابط في كل من المبحث والصناعة ، أكثر من أي عامل آخر . ويتوافر أيضاً أقطاب أخرى لقياس pH ، ولكن استخدامها محدودة ، وسيتم وصف هذه الأنواع باختصار .

فمن الناحية النظرية ، يجب أن يكون محلول نصف الخلية التي تتضمن أيون الهيدرونيوم أن تعمل كقطب كشف هذا الأيون . فمثلاً ، يتوقف جهد نصف الخلية $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ على تركيز أيون الهيدرونيوم فقط ، شريطة أن نظل استخدامها محدودة ، وسيتم وصف هذه الأنواع باختصار . ويتضح ذلك بتطبيق معادلة نرنست على نصف التفاعل التالي :



$$E = E^{\circ}_{Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

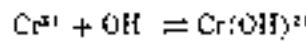
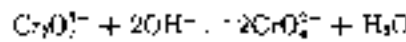
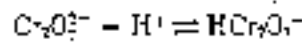
وكتب معادلة نرنست لنصف التفاعل هذا كما يلي :

وإذا ظُلت تراكيز كل من Cr^{3+} و $Cr_2O_7^{2-}$ ثابتة ، فيمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{6} \log [H^+]^{14}$$

وهكذا إذا تغيرت a_{H^+} المحلول ، فإن جهد نصف خلية سينتغير . وبالرجوع إلى جدول الاختزال القياسية ، يتبين أن هذه الخاصية متوافقة في كثير من التفاعلات .

ومن الجدير بالذكر ، أن استخدام مثل هذه التفاعلات لقياس pH المحاليل غير ممكن عملياً . والسبب الأول لهذا النقص ، هو عدم سهولة المحافظة على ثبات تركيز المكونات الأخرى (غير أيون الهيدروجين) في نصف الخلية . فتركيز الاتزان (equilibrium concentrations) لكل من Cr^{3+} ، $Cr_2O_7^{2-}$ في المثال المذكور ، ستتأثر بدرجات متفاوتة ، عند تغير قيم حموضة المحلول ، وذلك لتجمع association وتغير هذه الأيونات ، ويحدث التغير على النحو التالي :



وهكذا فإن جهد نصف الخلية سينتغير بتغير تراكيز الاتزان لأيونات الكروم .

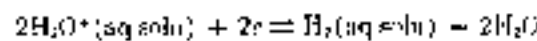
والصعوبة الثانية التي تعترض استخدام مثل التفاعلات المذكورة كأقطاب ، تتمثل في طريقة بناء القطب نفسه . فالمطلوب أن يكون القطب متيناً ، سريع الاستجابة ، سهل التركيب ، قليل التكاليف ، حساس لأيون معين ، صحيح القياس ، متعدد الاستخدامات . وعموماً ، فليس من السهولة الجمع بين غالبية هذه المتطلبات في أقطاب تكون أنصاف خلاياها مشابهة لزوج التأكسد والاختزال : دايكرومات - كروم ، (III) . ومع ذلك ، فقد كان بالإمكان استخدام عدد قليل من أنصاف الخلايا المذكورة لقياس قيم pH ، وعلى وجه الخصوص ، في الحالات التي لا يوجد طريقة أخرى لقياس pH لها ، أو أن طريقة سهلة للقياس لم تظهر بعد . وبناء على ما سبق ، فإن عملية تعيين قيمة pH لمحلول ما ، هي نوع من عمليات القياس الجهدية ، لا بل يمكن اعتبارها أهم تطبيق عملي لطرق قياس الجهد .

قطب الهيدروجين Hydrogen Electrode

إن أفضل وصف لقطب الهيدروجين هو أنه قطب تأكسد واختزال ، يحدث عليه اتزان بين كل من الإلكترونات المحيطة بأحد القطرات النبيلة ، وأيونات الهيدروجين في المحلول المغسوس فيه الفلز ، وجزئيات الهيدروجين الذائبة في هذا المحلول . وفي التطبيقات العملية ، تُثبت فعالية غاز الهيدروجين المذاب ، بالمحافظة على توافقه في المحلول ، وذلك بالتحكم في الضغط الجزئي للغاز ، بحيث نظل كميته معلومة وثابتة . وقد سبق وأن يُنَّ نموذج تخطيطي لهذا القطب في الشكل ٣-١٠ .

وبجانب استجابة قطب الهيدروجين لفعالية أيونات الهيدروجين في المحلول ، فقد اصطُلحَ عالياً أن يكون هو القطب انقياسي الأولي الذي تُقارن بهجته ، جهود الأقطاب الأخرى . ويتميز هذا القطب بإمكان إعادة القياس بواسطة درجة عالية ، وهو نسبياً سهل التحضير والاستعمال . ونمثِّل نصف خلية هذا القطب والجهد المقابل لها كما يلي .

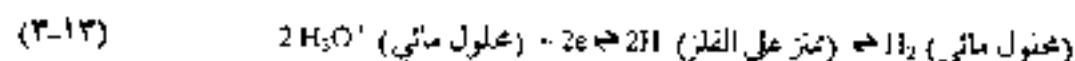
(١-١٣)



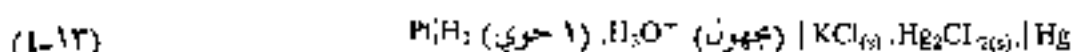
$$(٢-١٣) \quad E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H_3O^+]}$$

حيث $E_{H^+/H_2}^0 = 0.00$ فولت و P_{H_2} تعبر عن تركيز الهيدروجين بضغطه الجزئي .

وتجدر الإشارة إلى أن الزائد التبادل الميّن في التفاعل (١-١٣) لم يثبت وجوده في المحلول . وهكذا فعندما يُغمس فلز في المحلول فإنه سوف لا يتخذ جهداً محدداً بالاتزان ما لم تكن عند الفلز القدرة على القيام بدور حفّاز لحدوث هذا الاتزان . وحتى يحدث هذا ، يجب أن يمتز adsorbed الفلز ذرات الهيدروجين ، ويكتب عندئذٍ الاتزان الذي يحدث في نصف الخلية بطريقة أفضل ، على النحو التالي :



وإذا استُخدم قطب الهيدروجين كقطب كشف ، بجانب قطب مقارنة ، مثل قطب الكالوميل المشبع ، فيمكن تمثيل الخلية المتكوّنة من هذين القطبين وجهدها على النحو التالي :



$$(٥-١٣) \quad \text{خلية} \quad E = E_{H_3O^+/H_2} - E_{Hg_2Cl_2/Hg} + E_{H_2} = E_{H_2} + E_{H_3O^+/H_2} - E_{Hg_2Cl_2/Hg}$$

وحيث أن $E_{H_3O^+/H_2} = 0$ صفراً ، $E_{H_2} = P_{H_2}$ (جهد التفناء السائل) ، $E_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0.0592$ ، فيمكن تبسيط القيمة خلية E كما يلي :

$$\text{خلية} \quad E = \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H_3O^+]} - K$$

$$\text{خلية} \quad E = 0.0592 (pH) + K$$

$$(٦-١٣) \quad pH = \frac{K - E_{\text{خلية}}}{0.0592}$$

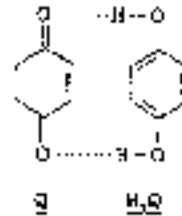
ولقياس قيمة pH لمحلول ما ، فإن جهد الخلية التي تحوي القطبين المذكورين يجب أن يُعبر ، باستعمال محاليل منظمّة ، ذات قيم pH معلومة . ومُستشرح هذه الطريقة في البند الخاص بأقطاب الزجاج .

ويتعيّن قطب هيدروجين بالمزايا التالية : إمكان استخدامه لقياس قيم pH على المدى الكامل هذه القيم ، خلوه من الأخطاء الملحية Salt errors ، صحة قياسه العالية ، صغر مقاومته الداخلية ، صغر أخطاء التسريب الكهربائي elec-leakage له إلى درجة بعيدة ، بحيث لا تُكاد تُذكر . ويتمثل الدور الأساسي لهذا القطب في أنه يُستخدم للتحقق من صحة وثبات pH للمحاليل المنتظمة المستخدمة للمقارنة ، ولتعيين قيمة أخطاء Na^+ في أقطاب الزجاج ، وللتحقق من صحة قياس الأقطاب الأخرى المستخدمة لقياس قيم pH وكذلك فهو يُستخدم كقطب قياسي أولي لقياس قيم pH . والمأخذ الرئيسي عليه ، هو صعوبة استخدامه في معظم التطبيقات انعملية مقارنة بأقطاب قياس pH الأخرى (قطب الزجاج مثلاً) .

أنصاف خلايا أخرى Other Half-Cells

هناك نصف خلية أخرى يمكن استخدامها للكشف عن أيون الهيدرونيوم وهما قطب كوينهيدرون (Quinhydrone electrode) وقطب الأنتمون (antimony electrode).

وكوينهيدرون ، مركب جزيئي يتكون من حزمة باراكوينون (Q) p-quinone واحدة ، وجزيئة بارا-هيدروكوينون (H₂Q) p-hydroquinone واحدة ، متصلتان معاً برابطة هيدروجينية على النحو التالي



ويكتب التفاعل نصف الخلوئي لنصف الخلية هذه كما يلي :



وعند اجمع بين هذا القطب ، مع SCE ، في خلية واحدة ، ننتج الخلية التالية :



ويُعطي جهد الخلية بالتعادلة التالية :

$$E_{خلية} = E_{SCE} - E_{O^+ , H_2O} - \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2Q}}{a_{Q} a_{H_3O^+}^2} \right) \quad (٩-١٣)$$

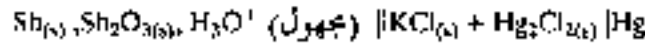
والمزايا الرئيسية لقطب كوينهيدرون هي : صغر مقاومته الداخلية ، سرعة استجابته ، صحة قياسه العالية ، ساطعته ، خلوه من الأخطاء الناجمة عن وجود غازات غير مُحترقة non-reducing ، وخلوه من الأخطاء الملحية . ومن المحددات الرئيسية ، لاستخدامه ، أنه يُلوث المحلول الذي يُستخدم للقياس به ، ولا يمكن استخدامه للقياس في محلول مستمر الجريان flowing solution ويجب أن يخلو المحلول الذي يُستخدم فيه من العوامل المؤكسدة والاختزلة القوية ، وكذلك فإن مدى pH الذي يقاس به نجاح ينحصر ما بين ١ إلى ٩ . ففي المحلول القنوي يتعادل الحامض الضعيف H₂O ، ويصبح بذلك عرضة لتأكسدة بالهواء والأكسجين المذاب .

ويستخدم قطب كوينهيدرون بشكل رئيسي في المذيبات غير المائية ، حيث يتميز بإمكانه إمكانية عند استخدامه في هذه المذيبات . هذا ، وتستخدم أيضاً مشتقات رباعي كلوروكوينون (قطب الكلوروين Chloranil electrode) كأقطاب ، ومن الممكن أن تُفصل هذه الأقطاب قطب كوينهيدرون ، إن لم تكن مماثلة له .

أما قطب الأنتمون ، فيتكون من قضيب من الأنتمون النقي ، غُطي سطحه بطبقة رقيقة جداً من أكسيدته . ويُعزل نصف خلية كما يلي :



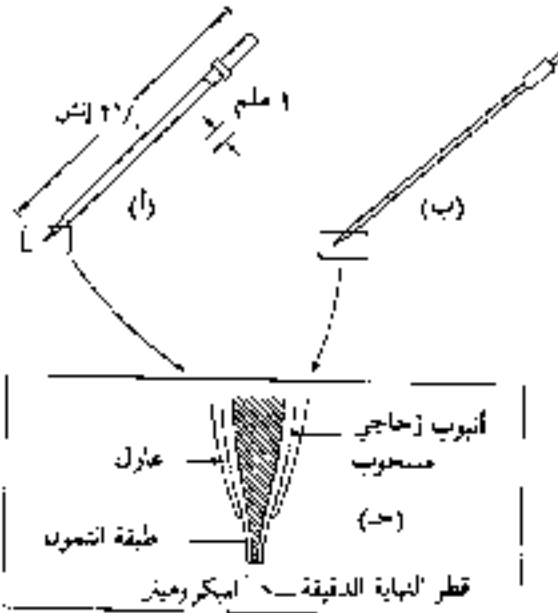
وعند استخدام هذا القطب بجانب قطب مقارنة مثل SCE ، تمثل الخلية المتكوّنة وجهه هذه الخلية على النحو التالي



$$(11-13) \quad \left(\frac{1}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{0.0592}{n} \log E_{\text{SCE}, \text{Sh}}^0 \right) - E_j + E_{\text{m.e.}} = E_{\text{خلية}}$$

ومن مميزات هذا القطب : متانتة ، فلا يُكسر بسهولة ، صغر مقاومته الداخلية ، إمكانية استخدامه في القياسات المستمرة وفي المحاليل العكّرة واللزجة . ومن عيّنات استخدامه : الخطأ في قياساته كبير (حوالي ± 0.2 وحدة pH) ، ويُعاني من الخطأ الملحي ، ويلزم إعادة تعبيره عند كل تطبيق يُستخدم فيه ، وتداخل العوامل المؤكسدة والمختزلة في قياساته ، وتسمّمه بوجود الفلزّات الزّرة مثل النحاس والفضة ، بالإضافة إلى فلزّات أخرى تقع تحت الانتمون في السلسلة الدافعة الكهربائية electromotive series ، وتداخل بعض عوامل التمعّد complexing agents في قياساته إن وُجِدَتْ في المحاليل التي سيجري فيها القياس . ويُصلح هذا القطب لقياس الرقم الهيدروجيني في مدى محدود من قيم pH يتراوح من 1 حتى 10 ، وذلك لخصائصه الأمفوتيرية .

ومن أحدث التحسينات التي أُدخلت على هذا القطب ، تحويله على شكل قطب ميكروثي (قطب دقيق جداً) microelectrode . ويظهر في الشكل 1-13 تخطيطاً يبيّن تركيب النهاية الدقيقة لهذا القطب ، حيث غطّيت بطبقة من الأنتمون البقي التي رُسِبت في الفراغ . ونقد اقترح هذا القطب المصغّر للحصول على خصائص محسّنة بالمقارنة مع قطب الأنتمون الشائع . وبشرط معرفة المحدّدات المذكورة في استعمال قطب الأنتمون فإن هذا القطب بشكله الميكروثي يجب أن يكون مفيداً إلى حد كبير في إعطاء المعلومات الخاصة بقيم pH لأغراض الدراسات الميكروبيولوجية والقيسولوجية . فيمكن استخدامه مثلاً لقياس pH الدم في الكائنات الحية .



الشكل 1-13 : قطب أنتمون ميكروثي حساس للرقم الهيدروجيني (أ) دعامة زجاجية شعيرية glass capillary substrate

(ب) دعامة على شكل قضيب زجاج أو فلز (ج) نهاية القطب الدقيقة .

بصورة مُكبّرة . المرجع [(Transidyne General Corporation, Ann Arbor, Michigan:)]

هذا ، ويمكن استنتاج أن جهد الخلية التي تحوي قطب كروميدرون أو قطب الانتمون يُعطى أيضاً بالمعادلة (٦-١٣) . ولهذا فبعد استخدام هذين القطبين في التطبيقات العملية ، يجب معايرتهما في محاليل منتظمة قياسية .

معايرات الرقم الهيدروجيني pH Titrations

نظراً لتغير قيم pH لمحلول ما أثناء معايرة الحامض - القاعدة ، فإن طريقة قياس الجهد هي طريقة مريحة لمتابعة هذا التغير أثناء المعايرة . ويتم ذلك باستخدام زوج من الأقطاب ، أحدهما قطب الزجاج والآخر قطب مقارئة . ثم يُقاس التغير في جهد الخلية أثناء المعايرة ، وذلك باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter . (أنظر تحت البند : القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني في هذا الفصل) . ويُقرأ جهد الخلية على شكل وحدات pH من قياس الرقم الهيدروجيني ، ثم تُرسم قيم pH هذه بارتفاع مللترات المعاير ، وينتج من ذلك منحنى معايرة الحامض - القاعدة . وتبين نقطة النهاية في منحنى المعايرة المرسوم باختيار النقطة التي يكون عندها الانعطاف inflection في المنحنى أكبر ما يمكن ، أو يرسم المشتقة الأولى أو الثانية لهذا المنحنى (أنظر الفصل الثلاثون الخاص بالأساليب التقنية للتجارب) .

ووجد تطابق تام بين منحنيات معايرة الحامض - القاعدة المحسوبة نظرياً وتلك الناتجة عن التجربة العملية ، وذلك على مدى النطقة الحامضية في المنحنى وحتى pH حوالي ١٠ ، وعند قيم pH أعلى من ذلك يبدأ خطأ الصوديوم sodium error بالظهور في استجابة قطب الزجاج . وتعتمد ماهية هذا الخطأ على نوع المشاء الزجاجي المستخدم في هذا القطب .

ونظراً لسهولة قياس pH للمحاليل ، وصحة هذه القياسات ودقتها ، وسرعتها ، وتعدد جوانب تطبيقاتها ، فليس من الغريب أن تكون عملية القياس هذه ، إحدى العمليات الروتينية في المختبرات . هذا ، وقياس pH لمحاليل الحوامض والقواعد ، يمكن حساب قيم K_a و K_b ، والنسبة بين تركيزي الحامض والملح في المحلول المنظم buffer ratio ، والتأثير الناتج عن التميز في المحاليل ، ويمكن كذلك الحصول على معلومات إضافية مفيدة حول أي نظام تقاس قيمة pH له .

وتعد قياسات pH هامة جداً في المجالات المتعلقة بالصحة العامة . فمثلاً ، تتراوح قيم pH للدم الشرياني arterial blood ، في مدى ثابت بين ٧.٣٨ و ٧.٤٢ . ومن الناحية الفسيولوجية ، فإن تغيراً مقداره حوالي ٥ مرء وحدة pH له دلالة مهمة ، وبذلك فإن صحة القياسات ودقتها يجب أن تكون ممتازة . هذا ، وشُكِّل H_2CO_3 و HCO_3^- ، المكونين الرئيسيين المسؤولين عن قيم pH المذكورة . ويمكن بقياس قيمة pH لعينة دم ، حساب نسبة HCO_3^- إلى $(CO_2 - H_2O)H_2CO_3$.

كذلك فإن قياسات pH تساعد على تشخيص كل من القلاء alkalosis وحموضة الدم acidosis اللذين ينجمان بسبب مرض أيضي (metabolic) أو تنفسي (respiratory) (أنظر الفصل الثامن ، تحت الأنظمة الفسيولوجية) .

الأقطاب اللانصف خلوية الانتقائية للأيونات Non-Half-Cell Ion-Selective Electrodes

يبدو بشكل عام ، أن عملية التبادل الأيوني ion-exchange هي الميكانيكية التي تقرر جهود الأقطاب الثلاث نصف خلوية . ويمكن تقسيم هذه الأقطاب إلى ثلاثة أنواع : أقطاب أغشية الزجاج glass membrane electrodes ، وأقطاب الأغشية الصلبة solid state electrodes (أقطاب الحالة الصلبة) ، وأقطاب أغشية المواد الراسبة precipitate electrodes

(أقطاب المواد الراسبة) ، وأقطاب أغشية السائل في سائل liquid-liquid membrane electrodes (أقطاب الأغشية السائلة) . ويستخدم قطب غشاء الزجاج أساساً للكشف عن أيون الهيدرونيوم ، وعدد من الأيونات الموجبة أحادية التكافؤ ، بينما تُستخدم الأقطاب الأخرى لأيونات غير أيون الهيدرونيوم . ومن التحسينات التي أُدخلت حديثاً على هذا النوع من الأقطاب ، هو توسيع مدى استخدامها ، بحيث شملت نوعين جديدين هما : الأقطاب الحساسة للغازات gas-sensing electrodes ، وأقطاب الأنزيمات enzyme electrodes . وفي الوقت نفسه ، فإن هذين النوعين من الأقطاب ما زالا يتمتعان لأحد الأنواع الثلاثة السابق ذكرها . ويختلف القطب الحساس للغازات عن الأنواع الرئيسية ، باحتوائه على غشاء آخر ، يتميز بقابليته لإتقاز غاز معين خلاله ، أما القطب الحساس للأنزيم فيمتاز باحتوائه على طبقة رقيقة من الإنزيم ، مثبتة immobilized على الغشاء الحساس للأيونات .

ويُقاس كل قطب من الأقطاب الانتقائية للأيونات فعالية أيون واحد ، وذلك طبقاً لمعادلة نرنست على النحو التالي :

$$E_c = E - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{\text{أيون}^n}$$

حيث تشير E إلى الجهد الكلي للنظام (يتضمن النظام كل من القطب الانتقائي ، وقطب المقارنة والمحلول المغروسين به) بينما E_c هي جزء من الجهد الكلي ينتج عن كل من قطب المقارنة والمحليل الداخلة في النظام بينما تشير n إلى العدد الذل على شحنة الأيون الذي يقيسه القطب الانتقائي بصرف النظر عن إشارة هذا الأيون . ومن الجدير بالذكر ، أنه إذا تغير تركيز الأيون المراد قياسه بمقدار عشر مرات (على درجة حرارة 25°C) ، فإن جهد القطب سيتغير بمقدار 59.16 ملي فولت في حالة الأيونات أحادية التكافؤ ، وبمقدار 29.58 ملي فولت في حالة الأيونات ثنائية التكافؤ ، وهكذا . ومن المعروف أن فعالية الأيونات في المحاليل المخففة تقترب من تركيزها ، ولذلك ففي كثير من الحالات تتناسب الفعالية مع التراكيز ، ويمكن بذلك تعبير القطب على قيم التراكيز .

هذا وتوافر تجارياً كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات المختلفة . وتتميز هذه الأقطاب بمسائتها ، وسهولة استخدامها ، وتوافرها بأشكال وحجوم مختلفة ، وسرعة استجابتها في القياس ، وأسعار معتدلة . وتجدر الإشارة إلى أنه من المعتاد أن تُستعمل هذه الأقطاب حتماً إلى جنب مع قطب الكالوميل المشبع الذي يُستخدم كقطب مقارنة . وتقاس الجهود المتولدة في هذه الأنظمة بالأجهزة نفسها المستخدمة في قياسات الـ pH الجهدية . وتستخدم الأقطاب الانتقائية لتابعة المعايير أو لتعيين تراكيز الأيونات المختلفة في عينات ساكنة static أو مستمرة الجريان flowing .

Glass Membrane Electrode

قطب غشاء الزجاج

لقد ظهر قطب غشاء الزجاج مع بداية هذا القرن . واعتُقد في البداية خطأً بأن الجهد المتولد على غشاء الزجاج مرده إلى أن هذا الغشاء يُظهر قابلية لانفاذ permeability أيون الهيدرونيوم من خلاله أكثر من غيره من الأيونات . وعليه ، فإن التحسينات التي أُدخلت في البداية على تركيبه كانت على أساس فرضي . وحال دحض هذه النظرية ، أصبحت عملية تطوير قطب الزجاج ، وغيره من الأقطاب الانتقائية ، تتقدم بشكل سريع جداً .

ولقد لوحظ أن فرقاً في الجهد يتولد بين محلولين ، عند فصل بعضهما عن بعض ، بواسطة غشاء زجاجي رقيق ، وأن فرق الجهد هذا يعتمد على نوع الكاتيونات في كلا المحلولين . ووجد بالتجارب العملية ، أن المواد التي يتكون منها غشاء الزجاج تُشكل أساساً لنوع الكاتيونات التي يستجيب لها هذا القطب . فإذا كان المطلوب مثلاً ، أن يستجيب قطب للأيونات Na^+ بدلاً من H_3O^+ ، فيجب اختيار زجاج ذو تركيب معين يتلاءم والاستجابة للأيونات Na^+ .

والأدلة العملية كثيرة جداً الآن ، وتفيد بأن غشاء الزجاج يعمل كميزادل للكاتيونات $Canon\ exchanger$ ، وفي الوقت نفسه ، فإن غشاء الزجاج هذا ، يظهر درجة معينة من الانتقائية تجاه هذه الكاتيونات . وتغير انتقائية واستجابة الغشاء الزجاجي تبعاً لنوع وتركيز كل من الأكاسيد الموجودة فيه ، وبعض التحويرات في مكونات شبكته $lattice$. ويوضح الجدول ١-١٣ كيفية تغير استجابة وانتقائية الغشاء بتغير تركيبه ومع ذلك فيما زان من الصعب التنبؤ بانتقائية القطب على أساس تركيب غشاء الزجاج فقط ، إذ ما زالت هذه الناحية من تقنية أغشية الزجاج قليل لمبدأ التجربة والخطأ . ويُصنف غشاء الزجاج بخاصية أخرى ، تمدد أساسية أيضاً ، وهي عرضه للاماهة $hydration$. وفي العادة ، تكون استجابة الزجاج غير المشرب $nonhygroscopic$ للعمل كأقطاب حساسة للكاتيونات قليلة جداً أو معدومة .

الجدول ١-١٣ : تركيب وخصائص استجابة الزجاج* الذي يُتصح به للاستخدام في الأقطاب الحساسة للكاتيونات

الكاتيون الرئيسي المقاس	تركيب الزجاج	خصائص الانتقائية
Li^+	$SiO_2\ 71 - Al_2O_3\ 25 - Na_2O\ 4$	$K_{Li^+/K^+} = 10^{-3}$ ، $K_{Li^+/Na^+} < 10^{-4}$
Na^+	$SiO_2\ 71 - Al_2O_3\ 18 - Na_2O\ 11$	$K_{Na^+/K^+} = 2800$ عند $pH\ 11$
		$K_{Na^+/K^+} = 300$ عند $pH\ 7$
	$SiO_2\ 67 - Al_2O_3\ 22 - Li_2O\ 11$	$K_{Na^+/K^+} = 10^5$
K^+	$SiO_2\ 68 - Al_2O_3\ 5 - Na_2O\ 27$	$K_{K^+/Na^+} = 20$
Ag^+	$SiO_2\ 52 - Al_2O_3\ 19 - Na_2O\ 29$	$K_{Ag^+/H^+} = 10^5$
	$SiO_2\ 71 - Al_2O_3\ 18 - Na_2O\ 11$	$K_{Ag^+/Na^+} < 10^{-4}$

* المرجع :

G. A. Rechnitz, Chem. Eng. News 43 (25), 146 (1967), with permission of the copyright owner, the American Chemical Society.

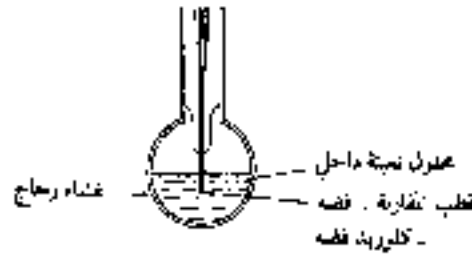
وعند تحضير قطب كشف لأيون الهيدرونيوم ، يُملأ مُنتفخ من الزجاج $glass\ bulb$ رقيق الجدران بمحلول ، pH له معلومة (انظر الشكل ١-١٣) ويعين الجهد المتولد عن غشاء الزجاج بقياس فرق الجهد بين قطبي مقارنة موضوعان على جهتين متقابلتين من الغشاء ، ويمثل ذلك كما يلي :

قطب مقارنة | Ag^+/Ag | غشاء الزجاج | $\text{H}_2\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ | قطب مقارنة . (١٤-١٣)

ووفقاً للملاحظات العملية فإن جهد هذه الخلية يُعطى بالمعادلة التالية :

$$\text{خلية } E = K - 0.0592 \log \frac{a_{\text{H}_2\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}^-}}$$

حيث K هي مقدار ثابت ، يتضمن الفرق بين جهدي النقاء السائل junction potentials ، المتولد بين كل من قطبي المقارنة والمحلول المغموس فيه ، والجهد اللاتناسقي asymmetry potential لغشاء الزجاج ، ويُعبّر الجهد اللاتناسقي عن الفرق في الجهد بين سطحي الطبقتين الداخلية والخارجية لغشاء الزجاج ، وتكون قيمته حوالي ٣-٢ ملي فولت على أكبر تقدير . وإذا وُجد أي فرق في الجهد المتولد على قطبي المقارنة فإنه سيُدخل أيضاً مع الثابت K .



الشكل ١٣-٢ نموذج تخطيطي لقطب الزجاج

فإذا افترضنا أن a_{H^+} تمثل فعالية المحلول القياسي الموضوع داخل المنتفخ الزجاجي ، وقيمته ثابتة نظراً لثبات تركيز هذا المحلول ، كذلك $a_{\text{H}_2\text{O}^-}$ تمثل فعالية المحلول المجهول ، وعليه فإن المعادلة (١٥-١٣) ستكتب كما يلي :

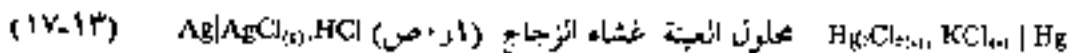
$$\text{خلية } E = K_1 - 0.0592 \log a_{\text{H}^+}$$

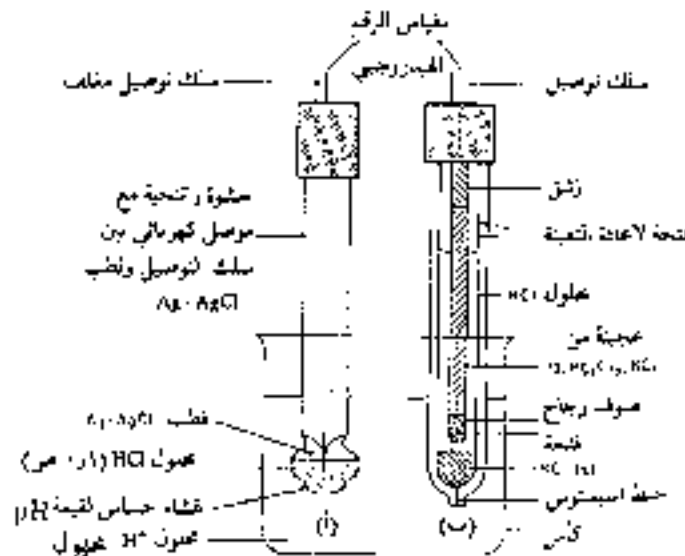
وتُحوّل هذه المعادلة بحيث تصبح مشابهة للمعادلة (٦-١٣) ، أي أن :

$$\text{خلية } E = K_2 + 0.0592 \text{ pH} \quad (١٦-١٣)$$

حيث تتضمن المقادير التي تكون K_2 عاملاً ثابتاً Constant factor يتعلّق بالفعالية a_{H^+} ويظهر من المعادلة (١٦-١٣) أن قطب الزجاج الخاص بقياس تركيز أيون الهيدرونيوم يستجيب للجهد وكأنه قطب هيدروجين (أنظر المعادلات من (١-١٣) حتى (٦-١٣)) .

ويُوضّح الشكل ١٣-٢ ، طريقة استخدام قطب الزجاج التجاري وقطب الكاثود المشبع معاً في التطبيقات العملية ، ويظهران وهما مغموسان في محلول العينة . ويظهر غشاء الزجاج على شكل قرص صغير رفيع منحنى ، قطره حوالي ٥ سم ، وسمكه حوالي ٥٠ ميكرومتر ، ويُستخدم في هذا القطب ، قطب المقارنة الداخلي $\text{Ag} \cdot \text{AgCl}$ المغموس في محلول ٠.١ ص HCl (حوالي ١ مل) ، أو محلول منظم (ثابت الفاعلية) ، وذلك في الجهة الداخلية للغشاء . أما المحلول الخارجي ، فهو محلول العينة المراد قياس pH له ، وتمثّل الخلية الموضّحة في الشكل ١٣-٣ بالطريقة المختصرة على النحو التالي :





الشكل ١٣- ٣ : نموذج تخطيطي لخلية تتضمن أقطاب تجارية لقياس pH
(أ) قطب زجاج ، (ب) قطب كالكوميل مشبع .

ويُعَيَّن جهد غشاء قطب الزجاج membrane potential ، بقياس فرق الجهد بين كل من قطب المقارنة الداخلي Ag-AgCl ، وقطب المقارنة الخارجي (SCE) ، بواسطة مقياس الرقم الهيدروجيني . ونجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام مقياس الجهد المعتاد في مثل هذه القياسات ، وذلك لأن المقاومة الداخلية لقطب الزجاج تكون عالية .

وعند الرجوع إلى الخلية الكاملة المبينة بالصورة المختصرة (١٣-١٧) ، يتضح أن مراد القوة الدافعة الكهربائية EMF هذه الخلية ، يرجع إلى ستة من مصادر هذه القوة ، وهي :

- ١ - جهد قطب المقارنة الداخلي Ag/AgCl .
- ٢ - الجهد المتولد على السطح الداخلي لغشاء الزجاج .
- ٣ - الجهد المتولد على السطح الخارجي لغشاء الزجاج .
- ٤ - جهد التواء السائل على قطب المقارنة الخارجي .
- ٥ - جهد قطب المقارنة الخارجي Hg/Hg₂Cl₂ .
- ٦ - الجهد التلامسي .

فاذا غُيِّر تركيز محلول العينة المراد قياس pH لها فإن الجهود الموضحة في البنود ١ و٢ و٣ و٤ ستغُيِّر وسيكون التغير الرئيسي ناجماً عن الجهد الموضح في البند ٣ . ومن الجدير بالذكر أن المعادلة (١٦-١٣) تنطبق على هذه الخلية ، مع ملاحظة أن K_١ ستُمثِّل هنا جميع مصادر الجهود الثابتة أو ذات القيم القريبة من الثبات . وحيث أن المعادلة (١٦-١٣) اشتقت سابقاً لتعطي جهود أقطاب كل من الهيدروجين والكوبسيدرون والانتيمون ، فإن طريقة التعبير التي ستُشرح فيما يلي تنطبق على هذه الأقطاب بالإضافة إلى قطب الزجاج .

فاذا أمكن تعيين قيمة K_١ بطريقة مباشرة وسهلة ، فيشبع ذلك إمكانية تطبيق المعادلة (١٦-١٣) ، ومن ثم فإن قياس pH لأي محلول ستكون عملية مباشرة أيضاً . ونجدر الإشارة إلى أن تعيين قيمة K_١ بطريقة مباشرة ليس بالأمر السهل ، حتى

وإن أمكن تعيينها فعلاً ، فلن تكون قيمة دقيقة . وهذه الأسباب ، فإن عملية قياس pH لأي محلول ، يجب أن نسيقها خطوة تعبير الاتطاب .

ولغرض التعبير ، يُغمس القطبان في محلول منظم قياسي ، pH له معروفة بالضبط . وهكذا ، فإن جهد الخلية في هذا المحلول سيعطى بالمعادلة التالية :

$$(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول قياسي} = K_1 + 0.0592 \cdot \text{pH} \text{ محلول قياسي}$$

وفي الخطوة الثانية ، يُستبدل المحلول المنظم بالمحلول المراد قياس pH له ، وعندها سيعطي جهد الخلية بالمعادلة التالية :

$$(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول مجهول} = K_1 + 0.0592 \cdot \text{pH} \text{ محلول مجهول}$$

ويحذف K_1 من كلا المعادلتين لتنتج قيمة pH للمحلول المجهول من المعادلة التالية :

$$\text{pH} \text{ محلول مجهول} = \text{pH} \text{ محلول قياسي} + \frac{(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول مجهول} - (E_{\text{خلية}}) \text{ محلول قياسي}}{0.0592} \quad (18-13)$$

وعند تطبيق المعادلة (18-13) يجب أن تبقى قيمة K_1 ثابتة في الحظونتين ، وفي الوقت نفسه فإن pH المحلول المنظم القياسي يجب أن تكون معروفة بالضبط . وكما ذكر سابقاً ، في الجزء الخاص بالمحاليل المنظمة ، فإن مكتب المقاييس الوطني N.B.S الأمريكي لعب دوراً رئيسياً في تطوير طرق تحضير المحاليل المنظمة . أما التغير في قيمة K_1 ، فيمكن أن يُنخفض إلى حد أدنى ، باختيار محلول منظم قياسي pH له مشابهة تقريباً لقيمة pH المحلول المجهول . وعليه ، فاستخدام الأجهزة المعدنية ، والتحاليل المنظمة ، يمكن قياس pH بأقل مجهود ، وذلك بخطأ مقداره حوالي ± 0.2 وحدة pH .

وتجدر الإشارة إلى أن المعادلات السابقة المشتقة لغشاء الزجاج الحساس لأيون هيدروجينيوم ، يمكن تطبيقها على أغشية الزجاج الأخرى الحساسة للأيونات الفلزية . وهكذا ، فإن الأيون H_3O^+ الذي يظهر في المعادلات (13-14) حتى (18-13) يُستبدل بالأيون الفلزي M^+ . وعموماً ، فإن أغشية الزجاج تكون ملائمة لتحري الأيونات أحادية التكافؤ الموجبة (انظر الجداول 1-13) بالإضافة لأيون هيدروجينيوم . هذا ، ولم يُصمم بعد غشاء زجاج حساس تجاه الأيونات .

ولفهم مبدأ عمل غشاء الزجاج بوضوح أكثر ، يجب أن تؤخذ في الاعتبار جوانب أخرى ، غير المواد التي يتركب منها زجاج الغشاء . ويمكن تمثيل غشاء الزجاج بشكل مُفصّل كما يلي :

محلول خارجي | طبقة غروائية عميقة | طبقة زجاج جافة | طبقة غروائية عميقة | محلول داخلي
ويُحتمل وجود طبقات أخرى ، تندرج خواصها من الحالة الجافة في الوسط ، إلى الحالة المماعة على الجهتين .

وتكون طبقة الزجاج الجافة (سمكها حوالي ٥٠ ميكرومتر) الجزء الأكبر من جسم الغشاء . وعند غمر الغشاء في الماء فإنه يميل للانتفاخ ، حيث تحدث الإماعة على سطحه الخارجي . وفي الوقت نفسه ، فإن الطبقة المماعة ستدوب ببطء ، ويتبعها تميؤ جزء جديد من الزجاج الجاف ، ويستمر ذلك ، إلى أن تصل حالة من الثبات ، يكون عندها سمك

من الطبقتين المماهتين حوالي ٥٠-١٠٠ أنجستروم . وترتبط سرعة ذوبان الطبقة المماهة ارتباطاً وثيقاً مع مدة حياة القطب المتوقعة ، وتعتمد بشكل كبير على تركيب الزجاج .

هذا ويحدث تبادل كاتيوني بين سطح غشاء الزجاج المماه وبين المحلول ، وتتضمن عملية التبادل هذه أكثر من نوع واحد من الكاتيونات الموجودة في الطبقة المماهة . وتشابه في الغالب الخصائص الانتقائية لغشاء الزجاج مع انتقائية المبادلات الأيونية الراتنجية ion exchange resins (انظر الفصل السادس والعشرون) . وهكذا ، فإن الجهد الكلي لغشاء الزجاج يتكون من مجموع كل من جهد الانتشار diffusion potential (ينتج عن انتقال الأيونات في الطبقة المماهة) وجهد التبادل الأيوني ion exchange potential فتنقل الشحنة عبر السطح الفاصل بين المحلول والطبقة المماهة بواسطة التبادل الأيوني ، بينما ينتقل التيار داخل الطبقة المماهة نفسها بواسطة الانتشار diffusion . هذا وينقل التيار داخل الهيكل الكلي لغشاء الزجاج بواسطة الكاتيونات ذات الشحنة الأقل ولا تنتشر هذه الكاتيونات (التي غالباً ما تكون أيونات الصوديوم) خلال الزجاج لمسافات طويلة ، ولربما أنها تتحرك مسافة لا تتعدى بعضاً من أقطار الذرة ، وتنتقل الشحنة بذلك من أيون صوديوم مثلاً إلى أيون صوديوم آخر .

وكما ذكر ، فمن الممكن تحضير أقطاب زجاج للكشف عن كل من الأيونات : Ag^+, K^+, Na^+, Li^+ بالإضافة إلى أيون الهيدرونيوم . وحيث أن قطب الزجاج يُستخدم لقياس pH ، فهو كذلك يُستخدم في مجالات متعددة ، بشكل يثير الدهشة . وهو لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة ، أو بوجود الغازات ، كذلك من الممكن استخدامه في المحاليل اللامائية والمائية الكثيفة والناعكة . واستجابته في هذه المحاليل تكون سريعة ، وصحيحة القياس ، ودقيقة ، دون أن يسبب تلوثاً في المحلول أو اضطراباً لمدى دائية الغاز فيه . ومن المحددات الرئيسية لهذا القطب . ميل سطح الغشاء لامتصاص absorb الأيونات والجزئيات غير المتفككة الموجودة في المحلول ، ومقاومته الداخلية العالية ، وهو قابل للتكرار وحساس لتغيرات درجة الحرارة ، ويؤثر أيون الصوديوم على جهد استجابته ، مسبباً ما يعرف بخطأ الصوديوم ، الذي يؤدي إلى تقليل قيمة pH الذي يقيسها عن القيمة الحقيقية .

ويمكن التقليل من ماهية خطأ الصوديوم بتغيير مكونات الغاز . ويظهر خطأ الصوديوم في استجابة قطب الزجاج القياسي عند استخدامه في المحاليل القاعدية ($pH < 9$) ، وتزداد قيمة هذا الخطأ كلما ازدادت قاعدية المحلول . ويلاحظ كذلك خطأ آخر في استجابة قطب الزجاج ، وذلك عند استخدامه في المحاليل الحامضية القوية ($pH < 1$) ، ولكن أسباب هذا الخطأ لا تزال غير واضحة .

أقطاب الأغشية الصلبة وأغشية المواد الراسبة Solid State and Precipitate Electrodes

تشابه أقطاب الأغشية الصلبة وأغشية المواد الراسبة ، بوجود غشاء يفصل المحلول القياسي ومحلول العينة في كلا النوعين . ويمتاز غشاء قطب الخاتية الصلبة بكونه بلورة مفردة single crystal معالجة دoped بمليح مادة أخرى . وبالمقابل ، ففي قطب المادة الراسبة ، يتكون الغشاء إما من مليح مادة مثبنة عديمة الذوبان ، أو من مادة حاملة مشربة impregnated بهذا المليح . ويمثل قطب الفلوريد الذي تصنعه شركة Orion Research Inc - نموذجاً للنوع الأول ، حيث يتكون غشاؤه من بلورة LaF_3 مفردة معالجة بمليح $Eu(II)$ ، أما القطب الذي يتكون غشاؤه من قرص مضغوط press-ad pellet من أحد هاليدات الفضة ، فهو يمثل نموذجاً للنوع الثاني ، (وتصنعه شركة Orion أيضاً) . وتشابه ميكانيكية استجابة هذه الأقطاب لأيوناتها ، بميكانيكية التبادل الأيوني في قطب الزجاج ، بفارق في التفاصيل الدقيقة فقط ، لكلا الحالتين .

ومن حسن الحظ ، فهناك مواد متبلورة متعددة معروفة تمتاز بتوصيلية أيونية $\text{ionic conductivity}$ جيدة على درجة حرارة الغرفة . والأيون الذي يشارك عادة في عملية التوصيل هو أيون النشق البلوري lanthanum ion ، الذي يتميز بأصغر نصف قطر وأصغر شحنة . والمواد المتبلورة بطبيعتها مستقرة ميكانيكياً ، وغالباً ما تكون حاملة كيميائياً ، وذائبيتها قليلة .

ويحدث التوصيل في الحالة البلورية بواسطة ميكانيكية تشوه النشق البلوري $\text{lattice defect mechanism}$. وتتميز هذه الميكانيكية بأن الأيونات المتفلة mobile ions في نشق البلورة تتحرك داخل فراغات التشوه vacancy defects المجاورة لها . ومن الناحية العملية ، يمكن التحكم بالفراغات بحيث تتلاءم مع حجم وشكل وشحنة أيونات متفلة معينة . الأمر الذي يحدد قابلية هذه الفراغات لدخول نوع معين فقط من الأيونات ونتيجة لذلك ، فإن الأيونات الأخرى في المحلول لا تشارك في عملية التوصيل داخل النشق البلوري . وبهذه الطريقة ، فإن الغشاء البلوري يظهر انتقائية معينة تجاه نوع واحد من الأيونات .

وبما تشكل هذه الأقطاب أبسط أنواع الأقطاب الانتقائية ، وذلك لأن الأيونات الغريبة تستثنى فعلياً من دخول النشق البلوري . وهكذا فإنها تستجيب دائماً لنوع واحد من الأيونات وفقاً لمعادلة نرنست . وإذا حدث أي تداخل من أيونات غريبة ، فيسبب تفاعلات كيميائية على سطح البلورة .

أقطاب الأغشية الصلبة $\text{Solid State Electrodes}$

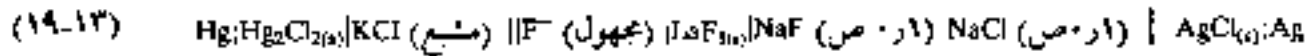
يتكون الغشاء في هذه الأقطاب من بلورة معدة معالجة بمادة أخرى ، ويمثل الشكل ١٣-٤ نموذجاً تخطيطياً لهذا النوع من الأقطاب ، وهي تُصنف عادة بمقاومتها النوعية resistivity المنخفضة ، التي تتناقص إلى قيمة أقل عند معالجة البلورة . ويتراوح العمر النموذجي لهذه الأقطاب على درجة حرارة العادية من سنة إلى سنتين . ويتغير كل من مدى الانتقائية ، وحد التركيز الأدنى للكشف $\text{lower limits of detection}$ بتغير نوع القطب . أما حد التركيز الأعلى للكشف ، فهو في المحلول المشبع ، ولكن هذه الأقطاب لا تُستخدم عادة في المحاليل المنسجعة ، إذ يكون الحد الأعلى للتركيز المقاس عملياً حوالي ١ ح .



الشكل ١٣-٤ : نموذج تخطيطي لقطب الغشاء الصلب .

ويعد قطب LaF_3 ، الذي وضع للاستعمال أول مرة عام ١٩٦٦ ، من أكثر أقطاب الأغشية الصلبة استعمالاً . ويستجيب غشاء هذا القطب الفريد ، ذو البلورة المفردة ، لأيون الفلوريد دون أي تداخل فعلي من أي أيون أو كاتيون موجود في المحلول . وتكون استجابة هذا القطب لتركيز أيون الفلوريد ، وفقاً لمعادلة نرنست في المدى ، من ١ ح حتى أقل من 10^{-6} ح F^- ، ويتداخل في استجابته الأيون OH^- فقط . وتمثل الخلية النموذجية التي تحتوي كل من قطب

الكالوميل المشبع ، وقطب الفلوريد الذي يحتوي على قطب المقارنة الداخلي $Ag|AgCl$ ، على النحو التالي :



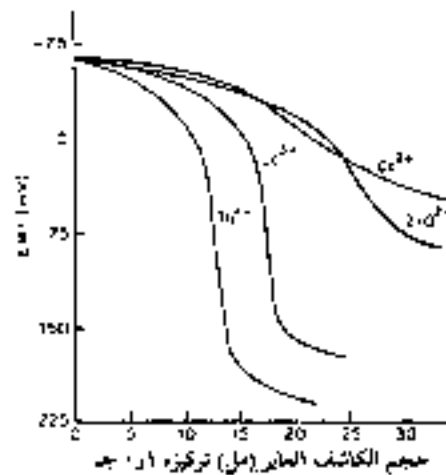
ويعطى جهد هذه الخلية بالمعادلة التالية

$$(13-14) \quad E_j - E_0 + \frac{1}{2F} \ln \frac{(RT)^{1/2} \gamma_{F^-}}{F^-} + E_{SCE} - E_{AgCl} = E_{خلية}$$

حيث تشير $F_j, F_0, E_{SCE}, E_{AgCl}$ إلى جهود ثابتة تمثل : جهد قطب المقارنة الداخلي ، جهد قطب المقارنة الخارجي ، الجهد اللاتناسقي ، جهود التقاء السائل على التوالي . هذا ، وبتعبير قطب الفلوريد في محلول يحتوي على فعالية معروفة من أيون الفلوريد ، فإنه يتم التخلص من الحاجة لمعرفة القيمة الصحيحة للجهود الثابتة المذكورة . ولقد وُجدَ عملياً ، أن وجود أي من الأيونات : $SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, Mg^{2+}, K^+, Na^+$ لا يؤدي إلى تدخل في استجابة هذا القطب .

ومن التطبيقات النموذجية لهذا القطب ، استخدامه لتحديد كمية الفلوريد في العظام ، وفي أسنان ، وفي الأغذية ، والغاز ، ومخاطبات الطلاء بالكروم chromium plating baths ، والمعادن ، والماء ، ومعايير الأسنان . وأصبح هذا القطب ، بلا منازع في فترة قصيرة من الزمن ، أداة هامة جداً في التحليلات الكيميائية .

ويمكن معايرة أيون الفلوريد باستخدام قطب الفلوريد . ويمثل الشكل ١٣-٥ منحنيات معايرة أيون الفلوريد ،



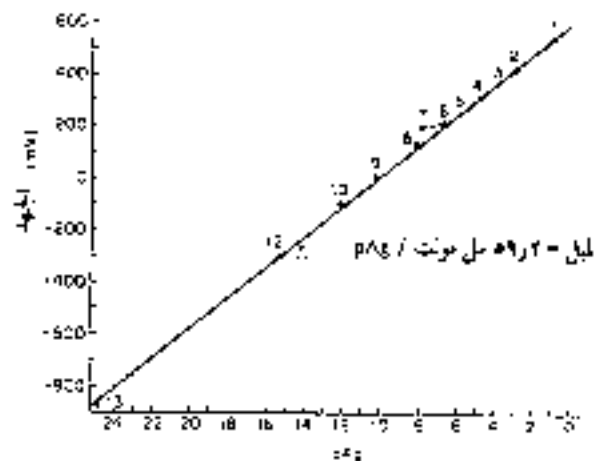
الشكل ١٣-٥ : معايرة أيون الفلوريد باستخدام قطب LaF_3 بمعايير مختلفة .

[المراجع : T.S. Light and R.F. Mannion, Anal. Chem, 41, 107, (1969).]

باستخدام معايريات مثل La^{3+}, Th^{4+} ومعايريات أخرى . فإذا كان الوسط الذي تجري فيه المعايريات يحوي $80-90\%$ إيثانول ، فإن تحسناً في مدى المعايرة سيظهر في المنحنيات . وتكون النسبة المولية للمعايرين F^- / La^{3+} كنسبة $\frac{3}{1}$ ، ووجد أن النقطة التي يكون عندها ميل منحنى هذه المعايرة أكبر ما يمكن ، لا تنطبق مع نقطة التكافؤ الحقيقية . هذا ويمكن تعيين جهد نقطة التكافؤ ، باستخدام محاليل فلوريد قياسية . كذلك يمكن استخدام هذا القطب لتعيين ما تحتويه

عينة من La^{3+} .

وقطب الغشاء الصلب الذي يأتي في المرتبة الثانية من الأهمية ، هو الذي يتكون غشائه من كبريتيد الفضة Ag_2S . ويشبه كبريتيد الفضة LaF_3 ، في كونه موصل أيوني ممتاز بمقاومة منخفضة ، خصوصاً عند معالجته مع أملاح الفضة الأخرى . وأيونات الفضة هي الأيونات المنتقلة في هذا الغشاء . ومن الصفات الهامة الأخرى لهذا الغشاء ، ذاتيية المنخفضة ، ومقاومته للعوامل المؤكسدة والمختزلة ، وسهولة تشكيله على صورة أقراص pellets . ويصل هذا القطب إلى حالة الاتزان بسرعة عند غمره في المحلول ، وعلى ما يبدو أنه يتفوق على قطب فلز الفضة في الكشف عن أيون الفضة في محاليله . هذا واقتراح أن يُستخدم هذا القطب في الكشف عن أيون الكبريتيد حتى تركيز حوالي 10^{-10} وذلك في محاليل حامضية ، في حين أن تركيز Ag^+ الذي يمكن الكشف عنه أيضاً يصل إلى حوالي 10^{-10} وذلك عن طريق المعايرة . ويوضح الشكل ٦-١٣ إستجابة هذا القطب لأيون Ag^+



الشكل ٦-١٣ : استجابة قطب كبريتيد الفضة نفعالية أيون الفضة .

[المراجع : R.A.Durst, "Ion Selective Electrodes", National Bureau of Standards, Special Publications, 314, R.A.Durst ed., Washington, D.C., p.375 (1969)]

النقطة	مكونات المحلول	pAg (محسوبة)	E (مللي فولت)
١	$AgNO_3$ ١٠ ^{-١}	١.١	٥٥٠ +
٢	$AgNO_3$ ١٠ ^{-٢}	٢	٤٣٨ +
٣	$AgNO_3$ ١٠ ^{-٣}	٣	٣٨٥ +
٤	$AgNO_3$ ١٠ ^{-٤}	٤	٣٢٣ +
٥	$AgNO_3$ ١٠ ^{-٥}	٥	٢٦٠ +
٦	$AgNO_3$ ١٠ ^{-٦}	٦	٢٢٥ +

٧	١٠-٨٠	AgNO ₃	٨	٢١٣+
٨	محلول مشبع من AgI	٨ر٢	١٥٠+	
٩	محلول مشبع من AgI + ١٠ ^{-٦} حـ KI	١٠ر٣	٢١+	
١٠	محلول مشبع من AgI + ١٠ ^{-٤} حـ KI	١٢ر٣	٩١-	
١١	محلول مشبع من AgCl + ١ حـ Na ₂ S ₂ O ₃	١٤ر٢	٢٥٦-	
١٢	محلول مشبع AgCl + ٠.١ حـ KI	١٥ر٥	٢٩٨-	
١٣	٠.١ حـ Na ₂ S + ١ حـ NaOH	٢٤ر٩	٨٧٢-	

ويمكن استخدام قطب Ag₂S والأقطاب المتحوّرة عنه (مخلوط الهاليد والكبريتيد ، مخلوط الأيون الفلزي وكبريتيد الفضة) للكشف عن أيونات متعددة . وأدرج في الجدول ٢-١٣ تسع من هذه الأقطاب وخواصها .

الجدول ٢-١٣ : بعض أنواع أقطاب الفضة - كبريتيد الفضة

الأيون المراد تعيينه	تركيب الغشاء	المتداخلات الرئيسية
Cl ⁻	AgCl/Ag ₂ S	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₄ ⁺ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr/Ag ₂ S	I ⁻ , S ²⁻ , NH ₄ ⁺ , CN ⁻
I ⁻	AgI/Ag ₂ S	S ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	AgSCN/Ag ₂ S	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₄ ⁺ , CN ⁻
S ²⁻ , Ag ⁺	Ag ₂ S	Hg ²⁺
CN ⁻	AgI/Ag ₂ S	I ⁻ , S ²⁻
Cu ²⁺	Cu ₂ S/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Pb ²⁺	PbS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cd ²⁺	CdS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺

أقطاب أغشية المواد الراسبة Precipitate Electrodes

يتكون غشاء أقطاب المواد الراسبة من مخلوط يتكون من مادة خاملة لاصقة inert binder مَشْرَبَة بمتانة الفعالة ، وقد شُكِّل هذا المخلوط وقُطِع أو صُفِط بالشكل المناسب .

وقد استُخدِم في هذه الأقطاب مواد لاصقة متعددة مثل شمع البارافين Paraffin wax ، الكلوديون Collodion ، بولي فينيل كلوريد ، بولي ستيرين ، بولي إيثيلين ، مطاط السيليكون Silicon rubber . ومع أن الدور الرئيسي لهذه المواد اللاصقة يتعلّق في تزويد المادة الفعالة بقلب حامل inert matrix إلا أن بعض خصائص هذه المواد يجب أن تؤخذ في

الاعتبار لما لها من تأثير ، وذلك مثل فلترتها على الالتصاق adhesion ، والانتفاخ swelling ، وقوتها الميكانيكية ، وتوافرها . وأكثر هذه المواد استعمالاً هي مطاط السيليكون .

ولقد أُدرِج في الجدول ١٣-٣ عدد من أنواع أقطاب أغشية المواد الراسبة التي استُخدم فيها بعض أملاح العلزات شحيحة الذوبان ، وبعض الكِلَآت chelates . وحيث أنه ليس من السهولة الحصول على كثير من هذه الأقطاب تجارياً ، فإن مصادر المعلومات المتوافرة عنها حُصِّلَ عليها من مختبرات البحث . ونظراً لتمدد طرق تحضير هذه الأقطاب ، وتعدد المواد التي تدخل في تركيبها بالإضافة إلى كثير من العوامل الأخرى التي لا يمكن التحكم بها ، فليس من الغريب أن يظهر أحياناً تعارض عملي بينها . الأمر الذي يؤدي إلى صعوبة في التنبؤ بأفضل الطرق لتصميم هذه الأقطاب . ومع ظهور هذا التعارض ، إلا أنه أمكن استنتاج بعض الخصائص التي لها تأثير كمي على استجابة هذه الأقطاب . فمثلاً ، أمكن التوصل إلى أن خصائص هذه الأقطاب تكون حساسة جداً لكل من حجم دقائق المادة الفعالة ، وشكلها البلوري ، وظروف ترسيبها ، وحاصل إذابتها .

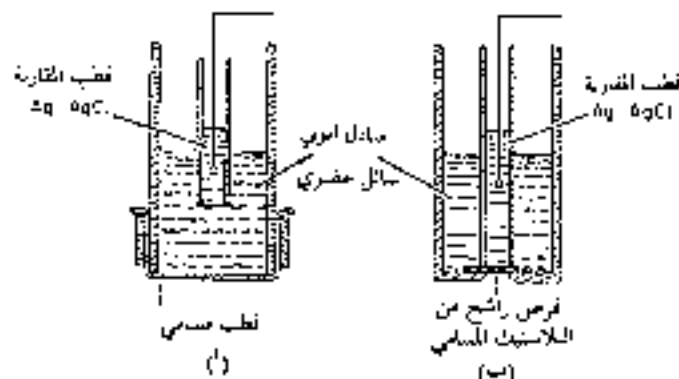
ويلزم في الغالب تهيئة القطب للعمل بنقعه Soaking في المحاليل التي سيُجري القياس عليها . ومن حسن الحظ فإن التعليمات الخاصة بتصميم هذه الأقطاب منشورة في كثير من الدوريات العلمية .

الجدول ١٣-٣ : نماذج متعددة من أقطاب أغشية المواد الراسبة

المادة الفعالة	القطب الخامل	الأيون المحسوس
سبائك الكالسيوم	بارافين	Ca^{2+}
رباعي فينيل بورات البوتاسيوم	نسيج بولي ستيرين	K^{+}
كبريتات الباريوم	بارافين	Ba^{2+}
هاليد الفضة	بارافين أو مطاط السيليكون	Ag^{+} ، هاليد
كبريتيد الفضة	مطاط السيليكون	S^{2-} ، Ag^{+}
فلوريد الكالسيوم	مطاط السيليكون	F^{-}
ثاني أكسيد التيتانيوم	بولي إيثيلين	OH^{-} ، H^{+}
ننجسات الرصاص	بارافين	WO_4^{2-} ، Pb^{2+}

هذا ، ومن الممكن أن تذكر في هذا الصدد ، أن هذه الأقطاب تُظهر نوعاً من الانتفاخ تجاه أيوناتها ، ويمكن استخدامها في التطبيقات الحتمية . وأكثر أنواع هذه الأقطاب قدرة على استعادة قياساته هو النوع الذي يحوي غشاءً من مطاط السيليكون المشرب بهاليد الفضة .

يتكون المبادل الأيوني السائل liquid ion exchanger في أبسط صوره من سائل عديم الامتزاج بالماء (يتميز بخاصية التبادل الأيوني) موضوع بين محلولين عاقلين . ولقد دُرِسَتْ الخواص الكهربائية لهذا النظام في عام ١٩٠٨ . والمحدد الرئيسي الذي يواجه تصميم هذا القطب ، هو محدّد ميكانيكي . فيلزم أن يُشارك المبادل الأيوني السائل المستخدم في هذه الأقطاب في اتصال الكتروليتي مع محلول العينة ، وفي الوقت نفسه ، يجب أن يكون الاختلاف بين المحلولين أودائية المبادل الأيوني في محلول العينة معدوماً تقريباً . هذا ويمكن تحضير أقطاب من هذا النوع تستجيب للمكثونات والأيونات .



الشكل ٧-١٣ : نموذج تخطيطي لقطب أغشاء السائل

ويبين الشكل ٧-١٣ طريقتين للقطب على العقبة الميكانيكية المذكورة . ففي الشكل ٧-١٣ ، يُحفظ الغشاء السائل داخل أنبوب زجاجي ، تُبَت في طرفه السفلي غشاء ميز dialysis membrane من السليلوز . ويمتاز غشاء الميز السليلوزي بنفاذته لكل الأيونات ولكنه لا يسمح للمبادل الأيوني بالنفاذ منه . ويكون قطب المقارنة الداخلي غالباً $Ag/AgCl$ ، الذي يوضع بحيث يُغمر في المبادل الأيوني السائل ، ويُثَبَت بواسطة مادة الأجار الجيلاتينية agar gel . ويعني هذا القطب من مقاومة عالية (حيث أن الغشاء الحقيقي يمتد في المسافة بين غشاء ميز وقطب المقارنة) وكذلك زمن استجابته response time طويل .

أما القطب المُبَيَّن في الشكل ٧-١٣ ب ، فهو أقرب إلى نموذج الأقطاب المصنّعة تجارياً . ففي مثل هذا التركيب ، يُحفظ المبادل الأيوني السائل داخل مسامات غشاء مسامي porous membrane رقيق ، ويتصل من الأعلى بمستودع يحوي مزيداً من المبادل الأيوني السائل الذي تُغْفَى به مسامات القُرص وقت الحاجة . ويُستخدَم في هذا التركيب أيضاً قطب المقارنة الداخلي $Ag/AgCl$. وتكون المقاومة الداخلية في هذا النموذج أقل بكثير من النموذج السابق ، حيث أن الغشاء الحقيقي يكون رقيقاً جداً ، وكذلك فإن زمن استجابته يكون قصيراً .

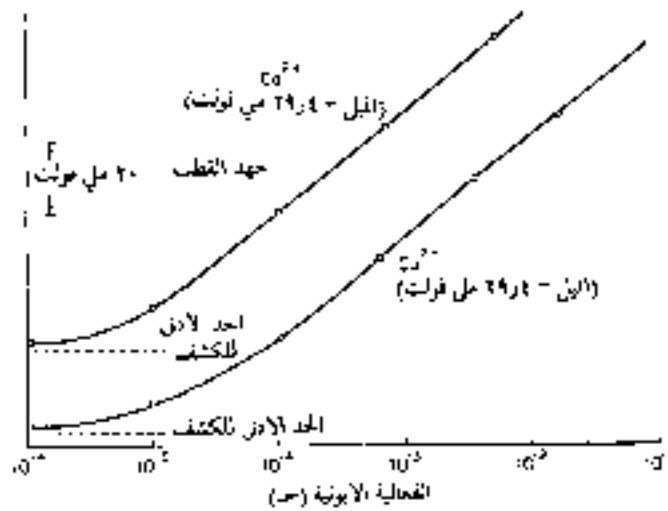
وتجدر الإشارة إلى أنه يكون بمقدور الأملاح (والأحماض وغيرها) انذائية غير المتفككة (undissociated) ، أن تتحرك خلال الغشاء السائل . ويُسم على السطح الفاصل بين كل من الغشاء ومحلول العينة ، عملية تبادل بين أيونات العينة والأيونات المُتَفَكَّة في المبادل الأيوني ، وذلك وفقاً للإنتقائية التي يمتاز بها المبادل الأيوني السائل . وهكذا ، فإن مدى انتقائية القطب لأيون معين تتحدد مباشرة من انتقائية المبادل الأيوني .

وعند محاولة تصميم قطب يمكن الاستفادة منه في التطبيقات العملية لقياس تركيز أيون معين ، يلزم البحث عن مادة تمتلك الانتقائية المطلوبة تجاه هذا الأيون ، والخصائص الأخرى الواجب توافرها فيها ، وإن لم تكن هذه المادة متوافرة تجارياً ، فيمكن تحضيرها حسب المواصفات المطلوبة . واقتراح أن يتخذ ثابت الاستقرار (stability constant) للمُتَصَلَّات (ligands) كمؤشر رئيسي لاختيار المتصلة المناسبة كمبادل أيوني في الغشاء . فمثلاً ، إذا كانت النسبة بين ثابتي الاستقرار المتصلة ما ، مع كل من الأيون المطلوب قياسه ، وأي أيون آخر موجود معه في المحلول المائي ، عالية ، فإنه من الممكن التوقع بأن تكون انتقائية المعقد هذه المتصلة مع ملح الأيون المطلوب عالية تجاه هذا الأيون في محلوله ، وذلك عندما يكون هذا المعقد غشاء قطب مثالي . هذا ، ومن الممكن تحويل تركيب المبادل الأيوني لزيادة ذائبيته في مادة الغشاء (من المعروف أنه إذا كان المبادل الأيوني صلباً ، فيمكن استخدام سائلا عضوياً لادابته في الغشاء) . وإذا هناك فرصة لتكوين معقدات مع أيون الهيدروجين H^+ داخل الغشاء وذلك بجانب المعقد الأصلي ، فمن المتوقع حدوث تدخل كبير من أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول مع الأيون المطلوب قياسه . وغالباً ما يكون تأثير المذيب العضوي المستخدم لاذابة المبادل الأيوني قليلاً على الانتقائية .

الجدول ١٣-٤ : نماذج لبعض أقطاب السائلة الأغشية المسائلة

الأيون المراد قياسه	موضع التبادل الأيوني	الأيون المراد قياسه	موضع التبادل الأيوني
Ca^{2+}	$(HO)_2PO_3^-$	ClO_4^-	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \end{array} \right]^+$
Cu^{2+} and Mg^{2+}	$(HO)_2PO_3^-$	Cl^-	$R.N^+$
Cu^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	BP_4^-	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \end{array} \right]^+$
Pb^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	NO_3^-	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \end{array} \right]^+$

ولقد أُدرِجَ في الجدول (٤-١٣) عدد من الأقطاب السائلة الانتقائية ، ومواقع التبادل الأيوني (exchange site) في غشاء كل من هذه الأقطاب ، والأيون المقاس بواسطة كل منها . ويبيّن الشكل (٤-١٣) متحنيات التعبير ، لكل من قطبي Cu^{2+} ، Cs^{2+} . ويحتل قطب الكالسيوم أهمية خاصة ، لما يُبرِّزه من انتقائية لأيونات الكالسيوم بالمقارنة مع Mg^{2+} ، K^+ و Na^+ ولذلك فإنه يستخدم بشكل واسع في تحليل المياه ، وفي الأبحاث البيولوجية .



الشكل ١٣ - ٨ : استجابة كل من القطبين الانتقائيين لأيوني النحاسيك والكالسيوم بدلالة فعالية هذه الأيونات

[المرجع : J.W.Ross, Jr., "Ion Selective Electrodes", National Bureau

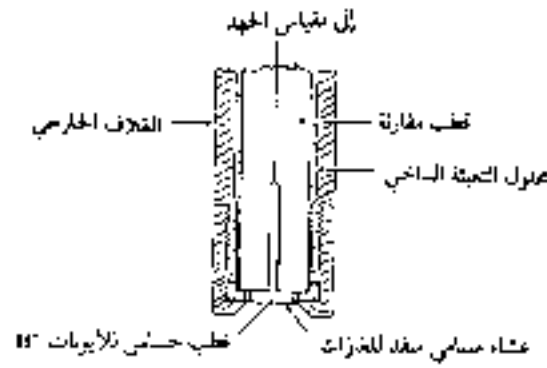
of Standards, Special Publication 314, R.A. Durst, ed., Washington, D.C., p.57(1969)]

وتمتاز استرات حامض الفوسفوريك ، المستخدمة كمبادلات أيونية في غشاء قطب الكالسيوم ، بسهولة تحضيرها بحيث تحتوي على سلاسل طويلة من الهيدروكربونات . ومن خصائص هذه الاسترات : سهولة إذابتها في كثير من المذيبات العضوية ، وقدرتها على تكوين معقدات مستقرة مع الكالسيوم دون غيره من الكاتيونات . وعند استخدام ثنائي إستر حامض الفوسفوريك يمكن تجنب التداخل من أيونات الهيدروجين (أي لا تكون هناك فرصة لتكوين خليط من المعقدات في غشاء القطب) . ولقد تمت القياسات الموضحة في منحنى تعبير Ca^{2+} (الشكل ١٣ - ٨) بواسطة قطب صُنِعَ غشاؤه من ثنائي ديسيل حامض الفوسفوريك $didocyl\ phosphoric\ acid$ ، مذاب في ثنائي أوكتيل فينيل الفوسفونات $diocetyl\ phenyl\ phosphonate$. ولقد لوحظ مسلك نرنست $Nernst\ behaviour$ للقطب في محاليل Ca^{2+} التي تحوي تراكيز تتراوح في المدى بين 10^{-1} إلى 10^{-5} م . وتُعزى القيمة المنخفضة للحد الأدنى لتركيز المقاس بواسطة هذا القطب إلى الذاتية المنخفضة لمح ثنائي ديسيل حامض الفوسفوريك .

الأنقطاب الحساسة للغازات والآنزيمات Gas and Enzyme Sensing Electrodes

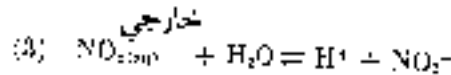
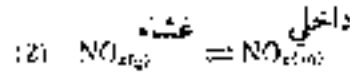
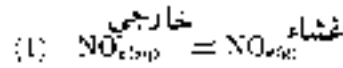
يوضح الشكل (١٣-٩) نموذجاً لقطب حساس للغازات . وهذا القطب عبارة عن خلية تتكون من قطب مقارنة وقطب كشف . ويتحدد جهد قطب الكشف بمرور الغاز إنتقائياً خلال غشاء منفذ للغازات (gas permeable membrane) . ويتوافر الآن تجارياً عدة أنقطاب مختلفة حساسة للغازات ، وفيما يلي وصف لقطب أكسيد النيتروجين باختصار : مع ملاحظة أن الأنقطاب الحساسة للغازات الأخرى مثل CO_2, SO_2, NH_3, H_2S تعمل كلها على المبدأ نفسه .

يتكوّن قطب أكسيد النيتروجين من غشاء رقيق ذو مسامات دقيقة جداً (ميكرونية) $microporous$ ، ومنفذ للغاز ، ولكنه يمنع الماء والالكتروليتات من دخوله والمرور إلى الجهة الأخرى منه . فلو افترضنا أن غاز أكسيد النيتروجين NO_x عبارة عن خليط من أكسيدي النيتروجين NO, NO_2 ، وأن هذا الغاز في حالة اتزان مع محلول حامضي من HNO_2 .



الشكل ١٣-٩ : قطب حساس لغاز أكسيد النيتروجين

فبعد دخول هذا الغاز الغشاء إلى المحلول الداخلي فإنه سيصل إلى حالة اتزان معه . ويتوقف موضع الاتزان النهائي على الخطوات التالية :

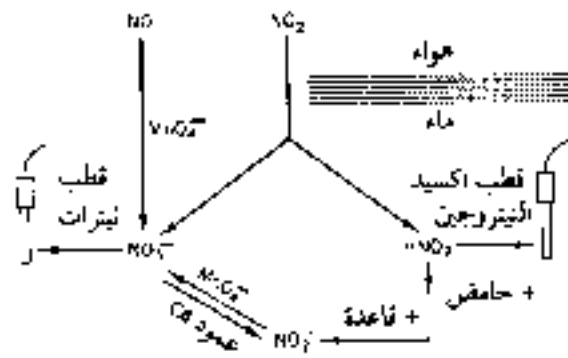


وعندما يتغير تركيز NO_x في العينة فإن تركيز H^+ في المحلول الداخلي سيتغير ، الأمر الذي يؤدي إلى تغير جهد القطب . ويتحدد جهد قطب الكشف بتركيز HNO_2 (يُعبّر عنه عادة بأكسيد النيتروجين NO_2 في المحلول الداخلي ، ونُطبق على هذه العلاقة المعادلة التالية :

$$(13-21) \quad \frac{K \cdot E}{0.0592} = p\text{NO}_2$$

هذا ، ويُؤخذ بعين الاعتبار ، أن قطب الكشف يستجيب مباشرة لتركيز H^+ ، ولذلك فإن هذا القطب سيعبّر بطريقة مماثلة لتغير قطب الزجاج (إرجع إلى قطب الزجاج) ، وذلك للتخلص من الثابت K في المعادلة (١٣-٢١) ، ويستخدم لهذا الغرض محاليل تحوي تراكيز معلومة من NO_2 .

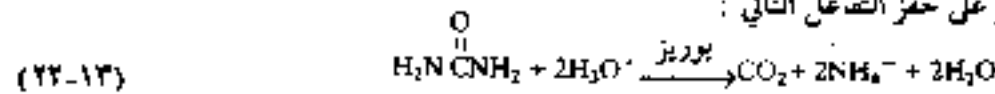
ويتميز قطب NO_2 باستجابته السريعة ، وعدم تأثره بكثير من المواد المتداخلة ، ويمكن استخدامه لقياس تركيز NO_2^- في الماء حتى تراكيز منخفضة تصل إلى ٢ جزء في المليون . ويستخدم هذا القطب بشكل واسع لتعيين تراكيز النيتريت nitrite ، في كل من الأطعمة ، ومحاليل الأضمة الملحية food brines ، ومياه المجاري sewage ، والمياه العادمة waste waters ، وفي المناطق المحيطة بالاماكن الصناعية . ويوضح الشكل (١٣-١٠) كيفية تحويل كل من النترات والنيتريتات وأكاسيد النيتروجين في الطبيعة إما إلى NO_2^- ، وذلك لتعيينها بواسطة القطب الانتقائي للنترات ، أو إلى HNO_2 ، وذلك لتعيينها بواسطة القطب الحساس لغاز النيتروجين .



الشكل ١٣-١٠ : رسم تخطيطي يبين طرق تعيين كل من أكاسيد النيتروجين والنترات باستخدام أقطاب كشف مناسبة .

هذا وقد طُوِّرت أنواع متعددة من الأقطاب الحساسة للانزيمات . وفي هذه الأقطاب ، تُثَبَّت immobilized طبقة من الإنزيم بحيث تكون ملاصقة لغشاء قطب كشف بشكل مماثل للغشاء المنفذ للغازات في أقطاب الغازات . وتُحوَّل المادة المراد تعيينها إلى نوع من الأيونات لها تأثير مباشر على استجابة جهد قطب الكشف ، ويتم التحويل هذا خلال تفاعل يعمل فيه الإنزيم الملاصق للغشاء كمادة حفّازة . وحيث أن عمل الإنزيم يتميز بانتقائية كبيرة ، تكون بذلك استجابة القطب خاصة بمواد محدّدة فقط .

وبعد القطب الذي يُستخدم فيه إنزيم يوريز urease من أقدم الأمثلة على هذه الأقطاب . وفي هذا القطب ، تُثَبَّت طبقة من الإنزيم ملاصقة لغشاء قطب زجاجي حساس للكاتيونات (cation-sensitive glass electrode) وفي وجود اليوريا يعمل الإنزيم اليوريز على حفز التفاعل التالي :



ويستجيب قطب الكشف لتركيز NH_4^+ ، وتكون استجابة القطب مطابقة لمعادلة نرنست في مدى التراكيز من 10^{-2} حـ إلى حوالي 10^{-1} حـ من اليوريا . وعموماً ، فإن أقطاب الانزيمات المختلفة صُمِّمَت لتلائم التفاعيل الكمّية المطلوبة في المختبرات الطبية والفسفولوجية والكيمياء الحيوية . ومع أن أقطاب الانزيمات المستعملة الآن ليست موثوقة كغيرها من الأقطاب الانتقائية للأيونات ، إلّا أنها ما زالت حديثة العهد وفي تَوَرُّد التطور .

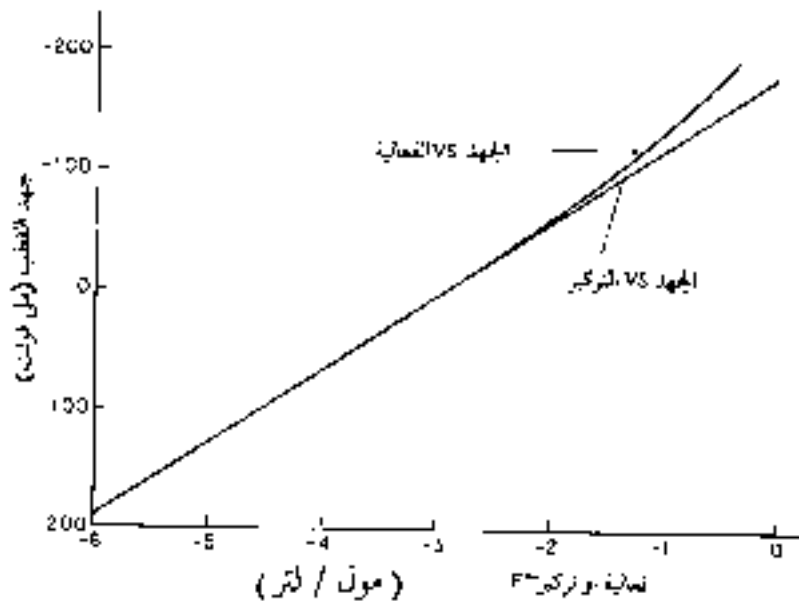
تعبير الأقطاب الانتقائية Calibration

يُربط جهد قطب الكشف الانتقائي مع فعالية الأيون المحسوس بهذا القطب بمعادلة شبيهة بمعادلة نرنست المستخدمة في حالة الأقطاب الحساسة لأيون الهيدروجين المذكورة سابقاً [أنظر المعادلة (١٣-٦)] . وتُمثِّل هذه المعادلة على النحو التالي :

$$E = E_M + \frac{RT}{nF} \ln a_M = \text{pM} + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (١٣-٢٣)$$

ولقد وُجد عند رسم العلاقة بين جهد القطب وفعالية الأيون المحسوس ، أنها علاقة خطية ، تمثد على مدى واسع من التراكيز ، كما هو مبين في الشكل ١٣-٨ ، ويتوقف المدى الخطي هذا على نوع القطب الانتقائي للأيونات . وإذا افترض على وجه التقريب أن الفعالية والتركيز متساويان فإن قيمة الخطأ في العلاقة الخطية ستكون ذات أهمية بالغة ، وذلك لأن معامل الفاعلية activity coefficient سوف لا يكون ثابتاً على طول هذا المدى الواسع من التراكيز . وهكذا فإذا لم يؤخذ مقدار التعبير في معامل الفعالية بالإعتبار فإن العلاقة البيانية الناتجة من رسم الجهد مع التركيز سوف لا تكون

عطية ، وسيكون مقدار الانحناء curvature في الخط انبساطي أكبر ما يمكن في أكثر المحاليل تركيزاً ، وبالتالي فإن خطأ التقريب في هذه المنطقة في المنحنى ستكون أكبر ما يمكن . ويصين الشكل (١٣-١١) مقارنة بين منحنى تعبير قطب الفلوريد في تراكيز مختلفة لأيونات الفلوريد ؛ حيث يبين أحدهما العلاقة بين القطب وفعالية الأيونات والآخر بين جهد القطب وتراكيز هذه الأيونات .



الشكل ١٣- ١١ : استجابة قطب أيون الفلوريد بدلالة فعالية وتركيز أيون الفلوريد

وتعد طريقة تعبير الاقطاب ، بقياس جهد القطب في مجموعة من المحاليل انقياسية للأيون المحسوس بالقطب هي الطريقة المفضلة ، وذلك لأسباب عدة . إذ تتوفر طرق عدة لتحضير المحاليل القياسية ، وتكون عمليات القياس بسيطة ومباشرة ، واستجابة القطب سريعة لدرجة كافية ، تُستخدَم فيها هذه الطريقة في تطبيقات القياس المستمر continuous monitoring . وللتقليل من الخطأ الناجم عن تأثير فعالية الأيونات في المحلول إلى الحد الأدنى ، تُضاف كمية فائضة من الكتروليت المضاف كبيراً ، لدرجة تكفي لأن تكون القوة الأيونية ionic strength لكل من المحاليل القياسية ، والمحاليل المجهولة التركيز ، لا تختلف بعضها عن بعض ، بكميات ذات قيمة ، ونستخدم طريقة التعبير التجريبية empirical هذه على مدى واسع مع الأقطاب الانتقائية للأيونات .

ويتم تعبير الاقطاب الانتقائية بطريقة أخرى ، هي طريقة الإضافة القياسية standard addition method . وطبقاً لهذه الطريقة ، يُقاس الجهد المتولد عن قطب الكشف ، في حجم معلوم من محلول العينة المجهول ، قبل وبعد إضافة حجم معلوم من محلول قياسي لأيونات العينة المراد تعيين تركيزها . وقد افترض أن القوة الأيونية لمحلول العينة سوف لا تتأثر مع الإضافة ، وذلك لصغر الكميات المضافة ، وبالتالي فإن معامل الفعالية لمحلول العينة يبقى ثابتاً .

فإذا افترضنا أن أيون العينة المجهولة أحادي التكافؤ (أي أن $n=1$) وأن الفعالية تساوي التركيز ، و E_1, E_2 هما الجهدان المقاسان قبل وبعد إضافة المحلول القياسي على التوالي ، فيمكن كتابة المعادلة (١٣-٢٣) على النحو التالي :

$$\frac{K-E_1}{0.0592} = \log C_m \quad (24-13)$$

كذلك ،

$$\frac{K-E_2}{0.0592} = \log \frac{C_m^V + m^V}{C_v^V + m^V} \quad (25-13)$$

حيث C_m^V و m^V هما تركيز وحجم العينة المجهولة على التوالي ، C_v^V و m^V هما تركيز وحجم محلول المادة القياسية المضافة .
ويحل المعادلتين (24-13) و (25-13) آنياً نتج المعادلة التالية :

$$C_m = \frac{C_v^V C_v^V}{C_v^V - m^V} \left[\frac{m^V}{C_v^V + m^V} - \left(\frac{E_2 - E_1}{0.0592} \right) - 1 \right] \quad (26-13)$$

ويمكن من هذه المعادلة حساب قيمة C_m بعد معرفة القيم المجهولة الأخرى من التجربة .

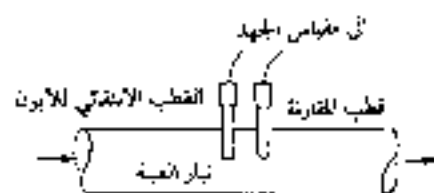
وتجدر الإشارة إلى أن استخدام طريقة الإضافة القياسية لا تقتصر على القياسات بالاقطاب الانتقائية فقط ، بل تعدى ذلك إلى العديد من الطرق الآلية .

تطبيقات Applications

لقد عُرفت الأقطاب الانتقائية للأيونات (باستثناء قطب الزجاج الحساس للرقم الهيدروجيني) بشكل فعلي منذ عشر سنوات . وأصبح بالإمكان الآن الاعتماد على استجابة هذه الأقطاب للجهد في حل كثير من المشكلات العملية . فمثلاً ، نستخدم هذه الأقطاب على نطاق واسع في الأبحاث الطبية والبيولوجية والأبحاث المتعلقة بالماء والهواء والمحيطات والصيدلانيات ، كذلك نستخدم في التحاليل الكيميائية الروتينية . ويتوافر تجارياً في الوقت الحاضر ، عدد من الأقطاب المتوفرة الحساسة للأيونات التالية

$[I^- , Br^- , Cl^- , F^-]^-$ هاليدات ، $[Pb^{2+} , BF_4^- , CN^- , Cu^+ , Cd^{2+} , SCN^- , Na^+ , S^{2-} , Ag^+ , K^+ , ClO_4^- , NO_3^- , Pb^{2+} , BF_4^- , CN^- , Cu^+ , Cd^{2+} , SCN^- , Na^+ , S^{2-} , Ag^+ , K^+ , ClO_4^- , NO_3^-]$ ومتوافر كذلك أقطاب للكشف عن الغازات مثل $NO_2 , NO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3$ هذا بالإضافة إلى عدد من الأنزيمات المختلفة .

ويمكن استخدام الأقطاب المذكورة في حالات القياسات المفردة في الأنظمة الساكنة ؛ وكذلك قياسات في الأنظمة المستمرة ، (أنظر الشكل ١٣-١٢) ، وفي عمليات المعايرة أيضاً . وسنورد فيما يلي ، باختصار ، عدد من التطبيقات التي نستخدم فيها هذه الأقطاب .



الشكل ١٣-١٢ : القياس في تيار مستمر بواسطة قطب انتقائي للأيونات

بعد التسمم بالرصاص إحدى المسائل التي تهم المجتمع ، وبالتالي فيجب توافر طريقة سريعة لتحليل الرصاص في المواد المختلفة . فمن المعروف أن كمية الرصاص في عينات الدم والبول يمكن تعيينها بطريقة الامتصاص الذري atomic

absorption ، أو بالطريقة اللونية colorimetric ، وذلك بعد الحرق الرطب ashing للعبئة وإضافة أحد الكواشف اللونية الخاصة بالرصاص . ونجدر الإشارة إلى أن العينة تنظف بعد التحليل في كلا الحالتين .

هذا ومن الممكن قياس كمية الرصاص في عينة الدم أو البول بطريقة مباشرة ، باستخدام قطب الغشاء البلوري PbS|Ag₂S crystal membrane electrode ، حيث تكون كمية الرصاص في الحالات العادية حوالي ٤٠ ميكروجم / ١٠٠ مل في الدم ، و ١٠-٥٠ ميكروجم / ١٠٠ مل في البول . وليس من الضروري في هذه الطريقة ، القيام بمعالجات أو عمليات فصل بسيطة للعينة قبل التحليل ، كذلك فإن عملية التحليل تتم في حوالي عشر دقائق .

ونجدر الإشارة إلى أنه من العسير تعيين كميات معايرة من الفلور ، بخلاف الهالوجينات الأخرى . هذا ويمكن معايرة أيون الفلوريد بسهولة بواسطة محلول ٠.٠٠٥ ص من $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ في ٨٠٪ إيثانول الذي يعمل كمعايير ، ويستخدم قطب الفلوريد للكشف عن نقطة النهاية (أنظر الشكل ١٣-٥) . ويمكن أن تكون كميات العينات المحللة في المدى من ١ - ١٠ نجم ، وتكون صحة القياس المطلقة (absolute accuracy) المتوقعة حوالي $\pm ٠.٣\%$.

وقد استخدم قطب الكلوريد لتعيين كمية أيون الكلوريد في عدد من العينات الصناعية والفيولوجية . ومن الطرق ذات الأهمية الخاصة في هذا المجال نذكر ، الطريقة السريعة وصحيحة القياس التي تستخدم لتعيين أيون الكلوريد في العرق sweat ، وتستخدم النتائج المنحصل عليها في تشخيص ثلث المثانة cystic fibrosis .

كذلك من الممكن أن تستبدل خطوات التفطير والمعايرة في طريقة كبدال Kjeldahl (أنظر الفصل الثامن) بقطب الأمونيا . إذ بعد أن يُحوّل نيتروجين العينة إلى أيون الأمونيوم ، يُجعل المحلول قاعدياً ، ويُعَيَّن تركيز الأمونيا باستخدام قطب الأمونيا . وبالإمكان استخدام هذا القطب لقياس الأمونيا حتى تركيز منخفض يصل إلى حوالي 10^{-6} ح .

وتُستخدم قطب الكالسيوم لتعيين أيون الكالسيوم في كل من : مياه السخانات ، التربة ، المواد الغذائية ، الدقيق flour ، المعادن ، الحليب ، ماء البحر ، المصل ، السوائل البيولوجية ، السكر ، سائل عجينة الورق pulping liquor ، ونجدر الإشارة إلى أن تعيين Ca^{2+} في المجالات المذكورة لم يكن دائماً مباشراً ، بل يتضمن بعضها أساليب المعائرات . ويعد الكالسيوم المتأين مادة فعالة من الناحية الفسيولوجية ، إذ عُرف الكثير من العمليات الفسيولوجية التي تعتمد بشكل رئيسي على فعالية أيونات الكالسيوم Ca^{2+} .

ولقد قيل وأنه لا مجال للشك بأن أيونات الكالسيوم Ca^{2+} هي واحدة من أهم المواد الألكتروليتية في فسيولوجية الإنسان . ولقد تمّ بنجاح قياس تركيز Ca^{2+} في السوائل البيولوجية والعيّنات ذات العلاقة باستخدام كل من قطب الكالسيوم ذي المباديل الأيوني السائل وقطب الكالسيوم المُصمَّم خصيصاً لقياس في الأنظمة المستمرة . وبلائم القطب الثاني قياسات Ca^{2+} في المصل والسوائل البيولوجية الأخرى وذلك لانتقائيته العالية لأيون الكالسيوم Ca^{2+} على أيون K^+, Na^+ . فمثلاً ، يمكن تعيين الكالسيوم المتأين في المصل ، وكذلك في عينة الدم الكلي (قبل الفصل) المضاف لها كمادة الهيدراتين heparinized بشكل مباشر . واستخدمت أقطاب الكالسيوم هذه أيضاً ، لقياس ثوابت الاستقرار لمعقدات Ca^{2+} وفي بعض الحالات لتَنَقُّصِ حركية تكوين المعقدات .

ونطبق آخر على استخدام هذه الأقطاب (الشكل ١٣-١٣) ، هو قياس pH ، أو فعالية الكاتيونات الموجودة في السائل الجوفي لأنابيب الكلية luminal fluid in kidney tubules ، وهو في موضعه *insitu* في الجسم ، ونحو هذه الأنابيب ذات الحجم الميكروني سائل ما قبل البول preurine ، واستخدم لهذا التطبيق أحد أنواع الأقطاب ذات الطرف الميكروني micro tipped electrodes كالمتين في الشكل ١٣-١٣ .



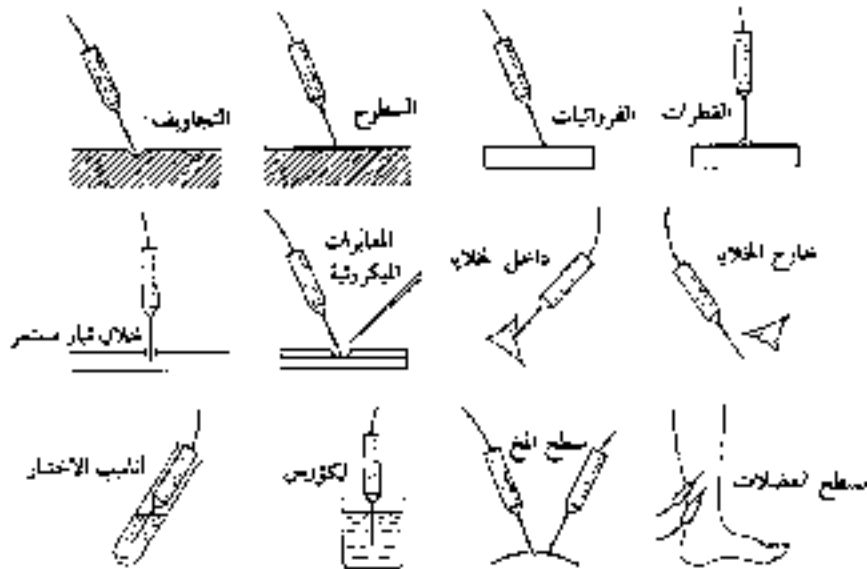
الشكل ١٣-١٣ : طريقة استخدام قطبي المقارنة والكشف الميكروثمين في الأنابيب القريبة من السطح في تحوير الكلية

lumen of kidney proximal tubule

المرجع : R.N Khpri, "Ion Selective Electrodes," National Bureau of Standards, Special Publication

314, R.A. Durst, Ed., Washington, D.C., p.287 (1969).]

ويتوافر كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات كأقطاب ميكروثمينية ، وتستخدم بشكل روتيني في تطبيقات متعددة .
ويخلص الشكل ١٣-١٤ كثيراً من التطبيقات للأقطاب الميكروثمينية .



الشكل ١٣-١٤ : نماذج لتطبيقات تستخدم فيها الأقطاب الميكروثمينية الانتقائية للأيونات أو لقياس pH.

القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني . Measurements With a pH Meter

تُصِف كل من أقطاب الزجاج وأقطاب الأغشية الصلبة وأغشية السائل في سائل بمقاومة داخلية عالية (في مدى الميغا أوم) ، وتعد هذه الصلابة من محددات limitations استخدام هذه الأقطاب . ولذلك كان من الضروري تحويل دائرة مقياس الجهد الكهربائي (أنظر الفصل العاشر) قبل استخدامه مع هذه الأقطاب . ومع ذلك ، فقد أمكن استخدام مقياس الجهد بدائرة البسيطة مع أقطاب كل من الهيدروجين والكوبرينيدرون والانتيمون .

وحق يمكن قياس جهد الخلية ، يجب أن يمر تيار كهربائي مقداره ، i ، خلال هذه الخلية . وعليه ، فإن فولتية

مقدارها iR ستولد ، والتي بدورها ستعاكس جهد الخلية ، وذلك لأن R هي المقاومة التي تُبدىها الخلية لتنتيار ، i . هذا ويجب أن تكون قيمة iR أقل من ١ ملي فولت ، حتى يكون الخطأ في فولتية الخلية المقاسة أقل من ١ ملي فولت . وحيث أن مقاومة غشاء الزجاج في قطب الزجاج النموذجي تكون في حدود ١٠ ميجا أوم ، فيكون الحد الأعلى للتيار الممكن مروره في خلية هذا القطب - شريطة أن نظل قيمة iR ١ ملي فولت واحد - هو 10^{-10} أمبير .

ويمكن حساب هذه القيمة من قانون أوم على النحو التالي :

$$10^{-10} \text{ أمبير} = \frac{0.001 \text{ فولت}}{10 \times 10^9 \text{ أوم}} = \frac{E}{R} = i$$

وعموماً ، فإن أنواع الجلفانومترات المستخدمة في مقياس الجهد البسيط تتطلب تياراً أكبر من 10^{-10} أمبير حتى تكون عنده القدرة لاجداث انحراف يمكن ملاحظته في إبرة الجلفانومتر . وعليه فكلما زادت مقاومة القطب الانتقائي للأيونات ، كلما تناقصت إمكانية استخدام مقياس الجهد البسيط .

وقد صُمم نوعان من مقاييس الجهد لتتغلب على المشكلة المذكورة ، وهما : مقياس رقم الهيدروجين ذو القراءة المباشرة pH meter direct reading ، ومقياس رقم الهيدروجين ذو الكثاف الصفري pH null-detector potentiometric meter . وعموماً ، فإن صحة قياسات مقياس الرقم الهيدروجيني ذو القراءة المباشرة تتراوح في المدى ± 0.1 وحدة pH . وأما الجهاز الصفري pH null-instrument فله القدرة على إعطاء قياسات بصحة تتراوح في المدى ± 0.01 وحدة pH .

هذا ، ويمكن إجراء بعض التحويرات الالكترونية في تصميم كلا الجهازين ، وذلك لتلائم القياسات المختلفة عند تغير درجة الحرارة . فبُضاف مفتاح يمكن بواسطته قراءة الجهد أو قيم pH مباشرة ، وتُضاف بعض التوصيلات لتغذي النتائج إلى جهاز تسجيل recorder ، ويوزن الجهد التلاتناسقي ، وكذلك يمكن إظهار النتائج بالطريقة الرقمية digital readout . وتحذر الإشارة الى أنه يمكن قياس قيم pH متناهية في الدقة (تصل الى 0.001 وحدة pH) ، حيث يُقابل التدرج الكامل للقياس إما 0.1 أو 0.2 وحدة pH . ويحتوي هذا النوع من الأجهزة ، عالية الدقة ، على مقياس جهد كهربائي منذبذب القصبة $\text{Vibrating reed electrometer}$ ، أو قطعاعات choppers ، وذلك لتضخيم الإشارة الناتجة .

- ١ - وضح الفرق بين كل من قطب الكشف ، القطب الانتقائي للأيونات ، قطب المقارنة .
- ٢ - بين فيما إذا كان نصف الخلية التالي يمكن استخدامه لتحديد تركيز أيون الهيدروجين

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- ٣ - وضح المقصود بقطب الهيدروجين والشروط الخاصة بالواجب توافرها عند استخدامه .
- ٤ - اكتب الخلية التي تنتج عن كل من قطب الهيدروجين وقطب المقارنة Ag-AgCl .
- ٥ - اشتق معادلة تعطي قيمة pH للخلية الميئة في السؤال ٤ .
- ٦ - أنفذ القول التالي : كوينيدرون مخلوط يتكون من باراكوينون وبارا هيدروكوينون بنسب مولية متساوية .
- ٧ - أذكر أربعة أنواع رئيسية من الأقطاب التي تستخدم لتحديد أيون الهيدروجين .
- ٨ - اكتب التفاعل الأساسي الذي يؤدي إلى الجهد لكل قطب من قطبي الخلية الميئة في السؤال ٤ .
- ٩ - أذكر أي الأقطاب الميئة في السؤال ٤ لا يمكن استخدامه لقياس تركيز أيون الهيدروجين تحت الظروف العملية التالية :
 أ - ٠.٠٠١ م ص NaOH
 ب - عينة تحوي O_2 وستحلل بطريقة البولاروغرافيا Polarography لتحديد الأكسجين بها .
 ج - محلول قاعدية طفيفة يحوي ٣ ص NaCl .
 د - محلول يتكون من كميات متكافئة صغياً equiformal من كل من القصدير II والقصدير IV .
 هـ - محلول لزوجه عالية .
 و - اختبار مدى الثقة reliability لقطب عملي جديد مستحدث لقياس تركيز أيون الهيدروجين .
- ١٠ - اشرح كيف يمكن استخدام قطب الزجاج في معايرة الحامض - القاعدة الحجمية ، وما هي المحددات لاستخدامه في هذه المعايرات .
- ١١ - من الضروري غالباً قياس pH بشكل مستمر في تيارات السوائل الجارية . اقترح طريقة إجراء هذه القياسات ، وما هي العقبات أمام طريقتك المقترحة .
- ١٢ - بين الفرق بين الأنواع الرئيسية الثلاثة للأقطاب الانتقائية للأيونات .
- ١٣ - ما المقصود باستجابة نرنست Nernstian response ؟
- ١٤ - ما الخصائص الرئيسية لغشاء زجاجي حتى يعطي استجابة تنطبق مع استجابة نرنست ؟
- ١٥ - ما المقصود بالانتقائية عند الحديث عن الأقطاب الانتقائية للأيونات ؟
- ١٦ - ما المصائر التي تولد الجهد في خلية تحوي كل من قطب الزجاج وقطب الكالوميل المشبع ؟ وبين أي هذه الجهود أكثر أهمية ؟
- ١٧ - بين لماذا يكون من الضروري تعيير الخلايا التي تحوي كل من القطب الانتقائي للأيون وقطب المقارنة .
- ١٨ - اشرح كيف تعبر خلية تحوي كل من قطب الزجاج وقطب الكالوميل المشبع .
- ١٩ - اقترح تجربة تبين بواسطتها أن الجهد المتولد عبر غشاء الزجاج لا يكون بسبب انتشار الأيونات خلال هذا الغشاء .
- ٢٠ - بين الفرق بين كل من الأقطاب ذات الغشاء المصنوب والأقطاب ذات غشاء المادة الراسية .
- ٢١ - اشرح كيفية تعيير الخلية التي تحوي القطب الانتقائي لأيون الفلوريد .
- ٢٢ - وضح الفرق الرئيسي بين كل من مقياس رقم الهيدروجين ومقياس الجهد

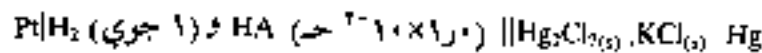
١ - استخدم قطب هيدروجين وقطب كالوميل مشبع لتعيين رقم الهيدروجين لمجموعة من المحاليل المنظمة . لحسب الجهد المتولد عن كل من هذه المحاليل ، إذا علمت أن قيمة pH لكل منها كما يلي (افترض أن قيمة جهد التثاء المسائل صغيرة جداً بحيث يمكن إهمالها ، وأن قطب الهيدروجين في الظروف القياسية) :

أ - ٤٦٠ ب - ٨٠٠ ج - ١١٠٤ د - ٢٣٠

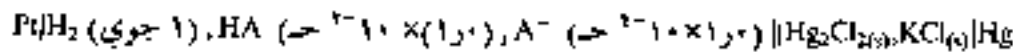
٢ - احسب قيم pH لكل من محاليل الخلية المكوّنة من الأقطاب المذكورة في السؤال ١ ، علماً بأن الجهد المتولد عن كل من هذه المحاليل كما يلي :

أ - ٣١٥ فولت ب - ٨١٤ فولت ج - ٤٦٣ فولت د - ٧١١ فولت .

٣* - احسب قيمة K_a للحمض الضعيف في الخلية التالية ، علماً بأن الجهد المتولد عن هذه الخلية ٠٤٨١ فولت



٤ - احسب قيمة K_a للحمض الضعيف في الخلية التالية ، علماً بأن الجهد المتولد عن هذه الخلية ٠٥١٨ فولت :



٥ - أثبت أن pH للخلية المكوّنة من القطبين : أنثيمون / أكسيد أنثيمون - قطب كالوميل مشبع تُعطي بالعلاقة التالية :

$$\frac{\text{خلية K-E}}{0.0592} = pH$$

٦ - احسب مايلي مستخدماً منحني التغير المنبئ في الشكل ١٣-١١ (افترض أن كل من درجات الحرارة ، وتأثير الفعاليات لكل المحاليل متشابهة) :

أ - الجهد الذي يسجله مقياس الجهد إذا كان محلول الخلية ماء مصطنع طبيعي *naturally occurring water* ، يحتوي على جزء ١٨ في المليون من الفلوريد .

ب - كمية الفلوريد في عينة من ماء حجمها جالون معبراً عنها بكل من : جزء في المليون F ، وملجمرات F ، إذا كانت القراءة التي يسجلها مقياس الجهد لهذه العينة + ٢٥٠ ملي فولت .

٧ - عند قياس جهد قطب الفلوريد المتولد عن عينة من محلول فلوريد مجهول حجمها ٢٥٠ مل ، وُجد أن هذا الجهد يساوي - ١٤٠ ملي فولت وذلك عند استخدام قطب كالوميل مشبع كقطب مقارنة . فإذا أُضيفت لهذه العينة ٢٥٠ مل أخرى من محلول NaF الذي تركيزه $10^{-3} \times 10^{-1}$ ص ، وكان الجهد المتولد بعد الإضافة - ١٦٥ ملي فولت ، احسب ملجمرات الفلوريد الموجودة في عينة حجمها ٢٥٠ مل .

٨* - عولجت عينة تربة وزنها ٨١٧٢ جم ، بمحلول أسيتات صوديوم (pH له تساوي ٨.٢) ، وعُرضت لنفخة الطاردة عن المركز *centrifuged* . ثم فُصلت طبقة المنحلول الرائعة التي تحتوي الكالسيوم ، وخُففت إلى ١٠٠٠ مل وكان الجهد المتولد عن ٥٠ مل من هذا المحلول مقداره + ٢٠٠ ملي فولت ، وذلك عند استخدام قطب الكالسيوم وقطب الكالوميل المشبع . فإذا أُضيفت ٢٥ مل من محلول $10^{-3} \times 10^{-1}$ حـ كالسيوم وكان الجهد الجديد المتولد على قطب الكالسيوم ٠٠ ملي فولت ، احسب % Ca وملجمرات Cu / جم تربة .

* احذرت الامثلة المميزة هذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب .

- ٩ - يُستخدم القطب الانتقائي للكلوريد لتحديد الكلوريد في عصير البندورة المُملح Salted tomato juice . فإذا أُعطت عينة من عصير البندورة حجمها ١٠ مل بُجهداً مقداره - ١٧ر٢ ملي فولت ، وعند إضافة ١٠٠ مل من محلول NaCl الذي تركيزه 2.0×10^{-3} حـ والمُحمض بحامض النيتريك أصبح الجهد - ٣٤ر٦ ملي فولت . احسب تركيز Cl^- في عصير البندورة معبئاً عنه بكل من مول/لتر ، و حجم/لتر .
- ١٠ - عند معايرة عينة من الكلوريد حجمها ٥٠٠ مل بمحلول ٠.١١٥ ص. (NO₃)₂ كمادة معايرة وعن pH تساوي ٥ وباستخدام كل من قطب الكلوريد وقطب الكالوميال المشيع سُجِّلَت الجهود التالية :

حجم المعاير	ملي فولت	حجم المعاير	ملي فولت
٠.٠	- ١١٠	٢٥.٠	- ٥٠.٠
٥.٠	- ١٠٥	٢٧.٠	- ١٠.٠
١٠.٠	- ٩٨	٢٩.٠	- ٥.٠
١٥.٠	- ٨٥	٢٩.٥	+ ٣٠.٠
٢٠.٠	- ٧٧.٠	٣٠.٠	+ ٥٠.٠
		٣٥.٠	+ ١١٠

احسب كمية F في العينة معبئاً عنها بكل من حجم والجزء في المليون .

الفصل الرابع عشر

معايير الترسيب

Precipitation Titrations

Introduction مقدمة

معايرة الترسيب هي تلك التي تتم فيها معايرة المادة : بواسطة محلول قياسي، لمفاعل مُرسَّب، وعند اكتمال الترسيب الذي يعرف بقياس اتحاد الكميات في التفاعل ، يستدل على زيادة المادة المعايرة أو اختفاء المادة المتفاعلة . ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ بأدلة اللون ، وبالعرق الآلية . ومن الطرق الآلية قياس الجهد : باستعمال أقطاب كاشفة أو انتقائية الأيون .

ونعتبر فكرة معايرة الترسيب قديمة جدا . فمثلا ، عام ١٨٣٢ عُيِّن جاي لوساك أيون الفضة بالكلوريد . كذلك ، فإن مور وفولهارد Mohr and Volhard الذي تُعرف باسمائها معايرت ترسيب معينة ، تتضمن أيونات الفضة والهاليدات ، قد قدما أسهامهما في ١٨٥٦ و ١٨٧٤ على التوالي . وفي بداية القرن التاسع عشر ، كانت طريقة تكوين الثعكبر (AgCl) تستعمل بنجاح لتحديد الوزن الذري للفضة ، والكلور ، والعديد من المعادن المفصولة ، على شكل كلوريدات معادن نقية .

Titration Requirements متطلبات المعايرة

يعتبر تكون راسب أثناء المعايرة هو الفارق الرئيسي بين معايرة الترسيب والطرق الحجمية الأخرى . لذلك ، تشمل متطلبات المعايرة تكوين راسب محدد التركيب ، بالإضافة إلى المتطلبات الخاصة بالطرق الحجمية الأخرى .

فيجب أن توجد علاقة محددة لحساب الوزن ، بين المعايير والعينة المؤدية لتكوين راسب ، وبالتالي فإن الراسب ليس معزولا فإن الطبيعة الامتزاجية للراسب تجاه المعايير ، يمكن أن تؤدي إلى أخطاء كبيرة . ولهذا السبب ، فإن العديد من التفاعلات المتضمنة تكوين راسب ، مثل معايرة أيونات المعادن مع الهيدروكسيد أو الكبريتيد كمعايير ، ليست مفيدة .

ولما كانت إضافة المعايرة تتم بسرعة ، لذا يجب الوصول إلى حالة الاتزان بين الراسب والأيونات في المحلول بسرعة . وسيؤدي البطء في الوصول إلى حالة الاتزان إلى زيادة في حجم المعاير . وبالإضافة إلى معدل التفاعل السريع ، فمن الضروري أن يكون ثابت الاتزان (K) معضلا ، بمعنى أن يكون صغيرا ، مما يدل على بقاء ذوبان ناتج المعايرة (الراسب) .

وأخيرا ، فإن تعيين نقطة التكافؤ للمعايرة ، قد يكون هو المعامل المحدد . فبالرغم من أن العديد من طرق استعمال الأدلة ممكن إلا أنه : أفضل الطرق بشكل عام ، للتعرف على نقطة النهاية في تفاعلات الترسيب هي إحدى الطرق الآلية .

هناك العديد من تفاعلات الترسيب التي أصبحت معروفة ، إلا أنها ليست جميعها مناسبة لمعايرت الترسيب .

والمسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط ، او أكثر ، من الشروط المذكورة سابقا . وقد تكون أكثر معايرات الترسيب استعمالا هي معايرة ا هاليدات (Cl^- , Br^- , I^-) واشباه ا هاليدات Pseudohalides (SCN^- , CN^- , RS^- , HS^- , S^{2-}) ، مع ايون الفضة (أو العكس) ، ومعايرة ايون الكبريتات مع ايون الباريوم (أو العكس) .

منحنى المعايرة Titration Curve

نفترض حالة معايرة $AgNO_3$ بكنوريد الصوديوم $NaCl$ ، لتعطي الناتج عديم الذوبان $AgCl$ ، وفقا للمعادلة :



فائناء اضافة المعاير ينقص تركيز ايون الفضة بالتدريج ، حيث يترسب $AgCl$. وعند الوصول الى نقطة التكافؤ تكون قد أضفنا كمية من $NaCl$ مكافئة لمحتوى $AgNO_3$. الا ان تركيز ايون الفضة لا يمكن ان يكون صفرا ، لأن راسب $AgCl$ في حالة اتزان مع ايوناته . وتحدد كمية ايون الفضة في المحلول بحاصل ذوبان $AgCl$ ويتم الوصول الى نقطة التكافؤ عند الوصول الى تركيز ايون الفضة هذا (تركيز الاتزان) . وإذا اضيفت زيادة من $NaCl$ يجب ان ينقص تركيز ايون الفضة أكثر بسبب تأثير الايون المشترك .

نرصف هذه العملية كاملة بمنحنى المعايرة ، الذي يرسم العلاقة بين التغير في تركيز ايون الفضة وحجم $NaCl$ المعاير . فإذا كان Cl^- معاير بواسطة Ag^+ ، ترسم علاقة بين تركيز ايون الكلوريد وحجم نترات الفضة $AgNO_3$ المعاير .

المثال ١٤ - ١ :

احسب التغير في تركيز ايون الفضة وايون الكلوريد اثناء معايرة ٤.٠٠ مل من ١.٠٠ ص $AgNO_3$ بواسطة ١.٠٠ ص $NaCl$.

pAg الاصلية .

قبل بدء المعايرة يكون تركيز ايون الفضة = ١.٠٠ ص . لذلك تكون pAg هي :

$$pAg = -\log [Ag^+] = -\log 1 = 0$$

وحيث انه لم نتم اضافة ايون كلوريد عند هذه النقطة فلا يمكن تعريف pCl .

اثناء المعايرة .

عند ٢.٥٪ من المعايرة يكون قد اضيف ١.٠٠ مل من ١.٠٠ ص $NaCl$. لذلك تحسب كمية Ag^+ المتبقية في المحلول كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات } Ag^+ \text{ في البداية} &: 4.00 \text{ مل} \times 1.00 \text{ ص} = 4.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Cl^- \text{ المضافة} &: 1.00 \text{ مل} \times 1.00 \text{ ص} = 1.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Ag^+ \text{ المتبقية} &: 3.00 \text{ ملي مول} \end{aligned}$$

$$[Ag^+] \cong Ag^+ = \frac{3.00 \text{ ملي مول}}{5.00 \text{ مل}} = 0.600 \text{ ص}$$

$$pAg = -\log (0.600) = 0.22$$

ويجب ان يلاحظ في الحسابات ، أن التركيز المستعمل لأيون الفضة لا يحتوي على الكمية البسيطة الناتجة عن ذوبان AgCl . وهذا تقريبا معقول لأن تركيز ايون الفضة الناتج من ذوبان AgCl مهمل ، بالمقارنة بكمية الفضة (٠.٠٠٠٦٠٠ ج) الزائدة عن ايون الكلوريد .

ولحساب pCl ، يجب أن يؤخذ تأثير الايون المشترك في الاعتبار ، لأنه يوجد زيادة من ايون الفضة في المحلول . لذلك ،

$$[Cl^-] [Ag^+] = {}^{\circ}(ج) 10^{-10} \times 1.8 = K_{sp}$$

$$S = [Cl^-]$$

$$0.000600 + [Ag^+] \approx [Ag^+]$$

$$S [0.000600] = 10^{-10} \times 1.8$$

$$S = 3.0 \times 10^{-9} ج$$

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log [3.0 \times 10^{-9}] = 8.52$$

وللمرة الثانية ، لم يؤخذ في الاعتبار Ag^+ الناتج عن ذوبان AgCl كجزء من تركيز ايون الفضة . فلواتها اعتبرت لكينا المعادلة الثانية -

$$[Ag^+] = 0.000600 + S$$

وبعد التعويض في تعبير حاصل الاذابة نحصل على تركيز الكلوريد من :

$$[S + 0.000600] S = {}^{\circ}(ج) 10^{-10} \times 1.8$$

بحل المعادلة ينتج أن تركيز ايون الكلوريد = $3.0 \times 10^{-9} ج$. وبذلك فد التقريب معقول .

نحسب النقاط الاخرى خلال المعايرة بنفس الطريقة . الا ان التقريب يكون لقيمة pCl اقل دقة في الجزء الاول من المعايرة ، ولقيمة pAg بالتقريب تماما من نقطة التكافؤ .

نقطة التكافؤ .

يتم التوصل الى نقطة التكافؤ عندما يضاف ٤٠ مل من محلول NaCl الى المحلول . عند هذه النقطة ، يكون المحلول محلولاً مشبعاً لكلوريد الفضة AgCl على اتصال بكلوريد الفضة الصلب . وبالتالي يمكن حساب تركيز ايون الفضة وايون الكلوريد في المحلول من حاصل الاذابة

$$[Cl^-] = S = [Ag^+]$$

$$S.S = 1.8 \times 10^{-10} {}^{\circ}(ج)$$

* يجب ان يلاحظ ان المعادلة $pCl + pAg = pK_{sp}$ ،

يمكن اشتقاقها من تعبير K_{sp} . وبذلك ، عند اي نقطة في المعايرة ، اذا حسبت pAg يمكن حساب pCl بواسطة هذه المعادلة (او العكس) .

$$S = 1.34 \times 10^{-6} \text{ ج}$$

$$pAg = pCl = -\log [1.34 \times 10^{-6}] = 5.87$$

بعد نقطة التكافؤ .

عندما يضاف ٥٠.٠ مل من NaCl يحتوي المحلول على زيادة من NaCl لذلك ، يتأثر تركيز أيون الفضة في المحلول بتأثير الأيون المشترك .

ويحسب تركيز أيون Cl^- و pCl بواسطة :

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات } Cl^- \text{ المضافة} &= 50.0 \times 0.100 = 5.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Ag^+ \text{ الأصلية} &= 40.0 \times 0.100 = 4.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Cl^- \text{ الزائدة} &= 9.00 \text{ ملي مول} \end{aligned}$$

$$[Cl^-] \approx C_{Cl^-} = \frac{9.00 \text{ ملي مول}}{90.0 \text{ ج}} = 0.111$$

وقد اعتبر تركيز أيون الكلوريد الناتج من دويان $AgCl$ مهملًا عند إجراء هذه الحسابات . ويمكن أن يُبين أن مثل هذا التقريب معقول ، وقد يكون مصدر قلق فقط عند النقاط التي تل نقطة التكافؤ مباشرة .

$$pCl = -\log [0.111] = 0.95$$

ولحساب pAg

$$S = [Ag^+]$$

$$[Cl^-] \approx C_{Cl^-} = 0.111 \text{ ج}$$

والتيير الأكثر دقة لتركيز الكلوريد $[Cl^-]$ هو

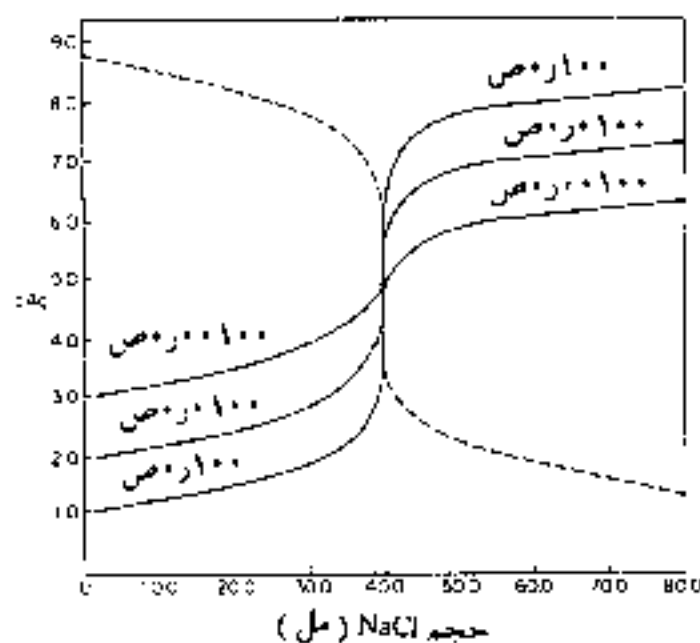
$$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0.111 + S$$

وبالتعويض في تعبير K_{sp} واستعمال تقريب قيمة Cl^- نحصل على :

$$1.8 \times 10^{-10} (\text{ج})^2 = S(0.111 + S)$$

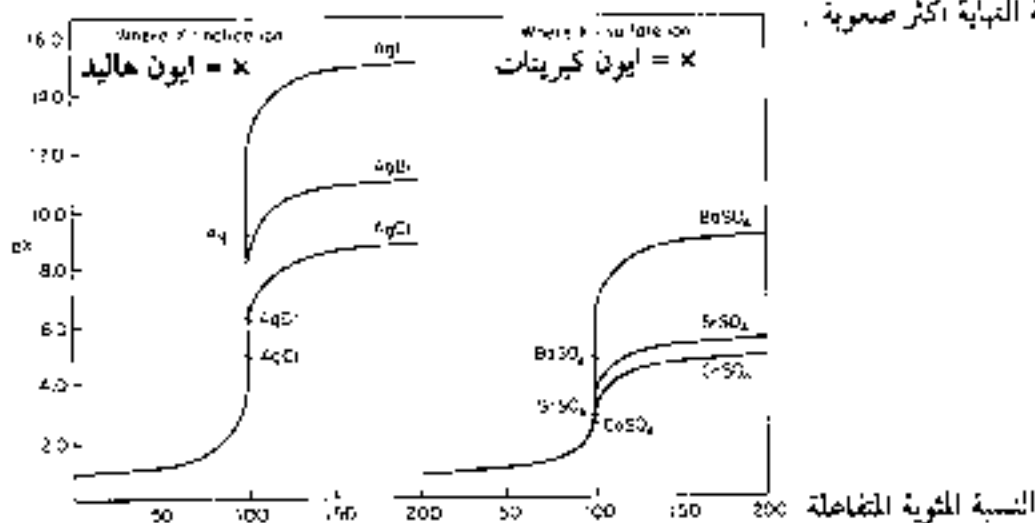
$$S = 1.62 \times 10^{-9} \text{ ج}$$

$$pAg = -\log [1.62 \times 10^{-9}] = 8.79$$



الشكل ١٤ - ١ : منحنيات معايرة محسوبة لمعايرة ٤٠ مل من ٠.٠١ ص AgNO_3 مع ٠.٠١ ص NaCl . يوضح تأثير التخفيف بفرض ظروف ٠.٠١ ص و ٠.٠١٠ ص للمعاير والمعايرة . منحنى المعايرة المتقطع عبارة عن رسم للعلاقة بين pCl مع حجم AgNO_3 .

وبين الشكل (١٤ - ١) نموذجاً لمنحنى معايرة محسوباً . ففي جوار نقطة التكافؤ يتغير تركيز أيون الفضة سريعاً جداً . ولذا كان التركيز عند نقطة التكافؤ يتحدد فقط بحاصل الإذابة فإن هذه النقطة لا تعتمد على التركيزات المستعملة في المعايرة . إلا أن الأجزاء الأخرى من المنحنى تتأثر بمستوى تركيز المادة المعايرة والعينة . وهذا التأثير موضح في الشكل (١٤ - ١) حيث استعملت محاليل للمادة المعايرة والعينة بتركيزات ٠.٠١ ص و ٠.٠٠١ ص . فكلما نقص تركيز النظام (المادة المعايرة والعينة) يصبح التغير المفاجيء في تركيز أيون الفضة أقل وضوحاً . وبهذا النقص في التغير المفاجيء ، يصبح التعرف على نقطة النهاية أكثر صعوبة .



الشكل ١٤ - ٢ : منحنيات معايرة متنوعة لمعايرات عديدة . وبالرغم من عدم ظهور ذلك في الشكل ، فإن الانكسار يصبح أكثر حدة كلما زادت ذائبية ناتج التفاعل .

ويتأثر حجم الإنكسار في منحني المعايرة كذلك بقيمة حاصل الإذابة ، فكلما نقصت ذائبية الراسب المتكون أثناء المعايرة (K_{sp} أقل) ، يزداد حجم هذا الإنكسار ، ويصور الشكل (١٤ - ٢) هذا التأثير ، حيث يعرض عددا من منحنيات المعايرة النظرية ، لعدد من المواد التي تختلف قيم K_{sp} لها . ومن هذه المنحنيات ، يمكن استنتاج انه يمكن ان يعاير كل من الهاليدات كميأ بأيون الفضة ، ويمكن معايرة الكبريتات كميأ بأيون الباريوم ، كما يمكن معايرة الكبريتات معايرة نصف كمية بأيون الاستراتسيوم ، اما معايرة الكبريتات بأيون الكالسيوم فهي ليست معايرة كمية ، مع العلم بأن جميع هذه الاستنتاجات مبنية على اساس عدم حدوث مشاكل حركية او تفاعلات جانبية . كذلك يمكن التنبؤ بأنه يمكن المفاضلة بنجاح تام في مخاليط $I^- - Br^-$ و $I^- - Cl^-$ ، ونجاح معقول في مخاليط $Br^- - Cl^-$ باستعمال معاير فضة .

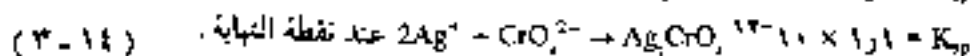
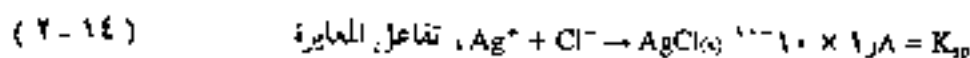
التعرف على نقطة النهاية .

تعرف ثلاثة طرق تقليدية هي : طريقة مور Mohr ، وطريقة فوهارد Volhard ، وطريقة فاجان Fajan ، وتستخدم هذه الطرق كواشف لون للتعرف على نقطة التكافؤ . وعموما ، تتضمن هذه الطرق الثلاثة معايرة ايون فضة مع هاليد أو شبه هاليد . وبذلك ، فإن اختيار مفاعلات كيميائية كأدلة إنما هو هذه التفاعلات ، ولا يمكن تطبيقها افتراضيا لمعايرات فرسب أخرى . إلا ان اساس التعرف على نقطة النهاية في هذه الطرق الثلاثة ، وبالمذاة تكوين راسب ملون ، وتكوين لون متجانس أو تكوينه على السطح ، يمكن تطبيقه على طرق أخرى .

طريقة مور .

يتكون راسب ملون عند نقطة النهاية في طريقة مور . فعند معايرة ايون الكلوريد بأيون فضة تكون التفاعلات

هي :



يضاف Na_2CrO_4 ، الذي يعمل كدليل ، الى محلول عينة الكلوريد . ولكي يكون ايون الكرومات مقيدا كدليل ، يجب ان لا يتفاعل مع أيون الفضة حتى الوصول الى تركيز ايون الفضة عند نقطة التكافؤ . وذلك يعني ان ايون الفضة يجب ان يراسب ايون الكلوريد أولا ، ثم يلي ذلك تكوين كرومات الفضة Ag_2CrO_4 الاحمر اللون . ويمكن التنبؤ بذلك بمقارنة K_{sp} لكلوريد الفضة $AgCl$ و Ag_2CrO_4 . ولسوء الحظ ، فإن المعايرة كلها تتأثر باللون متناقضة . فأيون الكرومات اصفر ، وراسب $AgCl$ ابيض ، وراسب Ag_2CrO_4 احمر . وبذلك ، لكي يمكن رؤية اللون الاحمر على الاصفر فإن العين تتطلب ان يكون تركيز الكرومات CrO_4^{2-} صغيرا . وبسبب هذه العوامل الشاففة فإن طريقة مور تتضمن خطأ معايرة يجب التعويض عنه . وحيث أنه يتوافر نظم أخرى للتعرف على نقطة النهاية فان طريقة مور لا تستعمل في الوقت الحاضر بشكل واسع ، كما كانت في الماضي ، وعموما ، فإنه يمكن استعمال طريقة مور لتحين الكلوريد والبروميد ، ولكن ليس لتحين اليوديد والثيومينات .

طريقة فوهارد .

في طريقة فوهارد ، يعاير ايون الفضة مباشرة بمحلول ثيوسيانات قياسي ، وتعرف نقطة النهاية بتكوين معقد ذات واضح اللون . ويضاف للمحلول ايون اخديديك Fe^{3+} ، الذي يعمل كدليل . ففي الظروف المناسبة ، وبمجرد اضافة زمادة من SCN^- يتكون لون احمر غامق . نتيجة لتكوين مركب معقد مع ايون اخديديك Fe^{3+} .

(١٤ - ٤)

 $Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$ تفاعل المعايرة

(١٤ - ٥)

 $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$ عند نقطة النهاية
احمر

ويمكن ان تكون معقدات ثيوسيانات حديد اخرى ، ولكن ذلك يتطلب وجود تركيزات SCN^- اعلى من الموجود عند نقطة النهاية . وبالرغم من ان ثابت الاتزان للتفاعل (١٤ - ٥) ليس منفصلاً تماماً ، الا ان لون المعقد $Fe(SCN)^{2+}$ واضح تماماً ، وبذلك فإن تركيزات صغيرة من هذا المعقد يمكن التعرف عليها . وقد قدر عملياً ان الحد الأدنى لتركيز $Fe(SCN)^{2+}$ في المحلول الذي يمكن رؤيته بالعين المجردة هو حوالي ١٠×١٠^{-٦} ج .

ويمكن معايرة الهاليدات كذلك ، ولكن طريقة تحليلها مبنية على معايرة غير مباشرة . حيث تضاف كمية زائدة معلومة من محلول الفضة بواسطة الماصة الى محلول عينة الهاليد . وبالتالي ، يعاير المتبقي من Ag^+ بمحلول SCN^- قياسي باستعمال Fe^{3+} كدليل .

واذا قورن حاصل اذابة $AgSCN$ ، بحواصل اذابة الهاليدات ، يُستنتج أن $AgCl$ هو الاكثر ذوباناً .

$$K_{sp}(AgSCN) = ١٠ \times ١٠^{-١٢} ، K_{sp}(AgBr) = ٥٣ \times ١٠^{-١٣}$$

$$K_{sp}(AgCl) = ١٨ \times ١٠^{-١٠} ، K_{sp}(AgI) = ٨٣ \times ١٠^{-١٧}$$

وبذلك ، عند معايرة Cl^- بطريقة غير مباشرة يذوب بعض راسب $AgCl$ ، لتكوين راسب $AgSCN$ ، عند معايرة الزائد من Ag^+ بمحلول SCN^- . اما بالنسبة للمعايرة غير المباشرة للبروميد Br^- واليوديد I^- ، فيجب عدم توقع اي خطأ لان هذه الهاليدات ، كاملاح فضة ، اقل ذوباناً بالمقارنة بثيوسيانات الفضة $AgSCN$.

وبالرغم من ذلك ، فإن طريقة فوهارد لا تزال صالحة للاستعمال لمعايرة ايون الكلوريد ، شريطة استخدام احدى الطرق التجريبية المتعددة المختلفة . ففي الطريقة الاولى ، يُرشح راسب كلوريد الفضة ، ويفصل عن المحلول ، تاركاً الزيادة من ايون الفضة القياسي . ويجرد ازالة راسب $AgCl$ ، تكون المعايرة مع محلول SCN^- القياسي معايرة مباشرة .

والطريقة الثانية المفيدة ، هي بان يضاف النيتروبنزين الى المحلول المحتوي على $AgCl$ والزيادة من Ag^+ . فيُفَلِّف النيتروبنزين راسب $AgCl$ ، ونتيجة ذلك يظهر وكأنه قد تم ابعاد الراسب بالترشيح . وعند المعايرة بمحلول ثيوسيانات قياسي فإن SCN^- لن تكون قادرة على اختراق طبقة النيتروبنزين الرقيقة الموجودة على $AgCl$. ولما كانت هذه الطريقة لا تتضمن الترشيح فهي عموماً اسرع من الاولى ، واذا استعملت طريقة الترشيح يجب التسخين مهدوء (الهضم Digestion) قبل الترشيح وذلك لزيادة حجم بلورات $AgCl$ ، وجعلها اكثر ملائمة للترشيح .

والتنوير الاخير الذي يمكن استخدامه هو باستعمال زيادة كبيرة من Fe^{3+} . فقد وجد انه اذا كان تركيز Fe^{3+} حوالي $١٠^{-٢}$ م ، فإنه يتم الحصول على معايرات مرضية ، ونقاط نهاية تفاعل ثابتة . وباستعمال تركيزات كبيرة جداً من Fe^{3+} ، تجدد SCN^- نفسها متضمنة في انزائتين متنافسين هما : (١) اذابة كلوريد الفضة لتكوين راسب ثيوسيانات الفضة و (٢) تكوين معقد مع Fe^{2+} ويمكن بيان غياب الخطأ في المعايرة حسابياً . ويمكن تعيين الانيونات الاخرى التي تُرْسِب على شكل املاح فضة بطريقة فوهارد . الا ان الدليل الناتج ، ممكن فقط ، اذا كان ملح الفضة للانيون المطلوب

نعيته اقل ذوبانا من راسب AgSCN : او اذا حُورت الطريقة لتغلب على الذاتية المنعكسة .
طريقة فاجان .

ان تأثير اندليل في طريقة فاجان مبني على ظهور ، او عدم ظهور ، لون على سطح الراسب . ولما كانت الطريقة تتضمن امتزاز الكاشف او محلول Desorption لذلك تسمى الكواشف بكواشف الامتزاز .

وندليل الامتزاز خواص حامضية - قاعدية ويرسب في الاتزان :



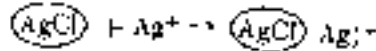
ويتحدد اتجاه هذا الاتزان بقيمة pH للمحلول ، وقيمة K لندليل الامتزاز . وعند افضل الظروف التجريبية يكون الفلوريسين Fluorescein في المحلول على شكل IN⁻ . ويعتبر الفلوريسين اكثر الادلة استعمالا لمعايرات Ag⁺ - Cl⁻ .

وفي طريقة فاجان ، يعاير محلول ايون الكلوريد بمحلول Ag⁺ قياسي . وقبل الوصول الى نقطة التكافؤ ، يغطي سطح الراسب AgCl بطبقة اولية من ايون الكلوريد ، لذلك يكون للراسب سطح مشحون بشحنة سالبة .

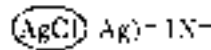


وبذلك ، يتلون المحلول بلون فلوريسي اصفر باخضرار . وهو لون الشكل الانبوني للفلوريسين ، لانه غير ممتز على راسب AgCl .

وبعد المرور بنقطة التكافؤ ، تنغير شحنة السطح لان راسب AgCl يترسب في وجود ايونات الفضة .



وفي الحال ، يتصرف انيون الفلوريسين كايون مضاد ويمتز على سطح AgCl .



وسبب ذلك تلون الراسب بلون احمر قرمزي . وتأثير اندليل تأثير منعكس . فاذا اضيفت كمية كافية من محلول ايون الكلوريد الى المحلول السابق ، للعودة الى الجانب الاخر من نقطة التكافؤ ، تختفي الطبقة الممتزة اخمراء القرمزية ، ليصبح محلول اصفر باخضرار . بالاضافة الى ذلك ، فإن العملية بوضوح ، هي ظاهرة سطحية ، تتضمن الامتزاز ، لان ذوبانية ملح الفضة لانيون الفلوريسين لم يتم تجاوزها .

ويتطلب الاستعمال الناجح لندليل امتزاز طريقة تجريبية تساعد على الامتزاز السطحي . وهذا على التقيض من التحليل الوزلي المعتاد حيث تبدل كل الجهود للتقليل من الامتزاز السطحي وبالتالي ، يمكن بيان عدة عوامل تفضيلية لندليل الامتزاز وهي :

١ - يجب ان يكون حجم جسيمات الراسب صغيرا وفي حالة تشتت واضحة . ومثاليا ، يجب ان تبقى الجسيمات المعلقة في هذه الحالة بشكل منتظم خلال المعايرة . وغالبا ما تضاف مركبات تساعد على البقاء ظرف تشتت واضح . ففي معايرة Ag⁺ - Cl⁻ تحقق اضافة الديكستروزين هذا الغرض . ووجود الكتروليتات بتركيز مرتفع يؤدي الى تفتت الجسيمات الممتزة .

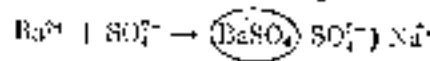
٢ - يجب ان تكون الايونات الاولية الرئيسية المتصنعة في الامتزاز من نفس نوع الايونات التي تُكون الراسب .

٣ - يجب ان يكون دليل الامتزاز ممتازا بقوة .

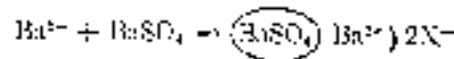
٤ - يجب ان يكون الملح المتكون بين انيون الدليل (او الكاتيون) والايون الاولي ذاتها بدرجة كافية .

٥ - ولما كان دليل الامتزاز حامضاً ضعيفاً ، اوقاعدة ، فان pH للمحلول ، و K_a للدليل ، سيحددان تركيز الشكن المار للدليل . هذا السبب : يجب ضبط pH للمحلول بعناية أثناء المعايرة .

ومن الممكن تعيين الكيرينات بأيون الباريوم ، حيث تعين نقطة النهاية باستخدام دليل امتزاز . فعند $pH = 3.5$ ، وفي مذيب خليط من الماء والكحول ، تكون كيرينات الباريوم المتكونة راسباً مازاً بدرجة كبيرة ، ويميل إلى البقاء في حالة معلق . ويمكن تمثيل المعايرة قبل نقطة التكافؤ كما يلي :

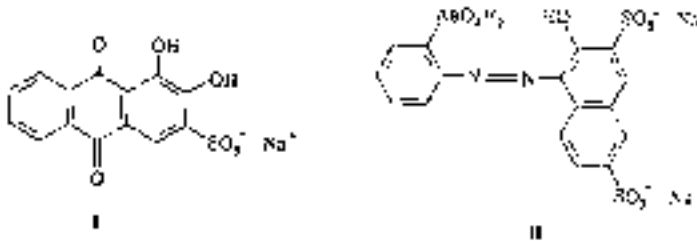


وبعد نقطة التكافؤ :



ويمكن استعمال دليلين هما الاليزارين الاحمر (I) Alizarin red S ، وثورين (II) . ويسلك كل منهما كدليل انيوني

بحل محل X في التفاعل السابق . ويمكن رؤية نقطة النهاية بسهولة ، حيث يتغير لون المحلول من اصفر الى احمر أرجواني ، عل سطح التراسب .



ولقد كان التأكيد الرئيسي في هذه المناقشة على معايرة ايون اهاليد ، او العكس ، بطريقة مور ، وفولفارد ، وفاحان . كذلك ، فإن هناك مجموعة من تفاعلات ترسيب اخرى مفيدة في التحاليل ، وتدون الجداول (١٤ - ١) و (١٤ - ٢) العديد من هذه التفاعلات . والتفاعلات ذات العلاقة المباشرة بها هي تلك التفاعلات التي لا يتفكك فيها الراسب المتكون ، ولكن يبقى في المحلول . ويمكن ان تعامل الانظمة بنفس الطريقة التي تعامل بها تفاعلات الترسيب . ولكن ، في الحسابات يكون ثابت الاتزان المطلوب هو ثابت التفكك ، وليس ثابت الاتزان .

وبالرغم من توافر اداة للعديد من معايرات القضة ، والمعايرات المدونة في الجداول (١٤ - ١) و (١٤ - ٢) ، فإن الدليل هو نفسه احد التعديلات الرئيسية في معايرات الترسيب . فيجب ان يحدث للدليل تغير مرئي عند الوصول الى pX معينة . فاذا حدث التغير مبكراً جداً ، او متأخراً جداً ، ينتج خطأ معديرة . ويمكن تصحيح خطأ المعايرة غالباً في عملية التقييس ، الا ان هذا يتطلب ضبطاً واعياً ، وتكراراً في عملية التعامل مع التفاعلات ، وفي الطريقة التجريبية .

الجدول ١٤ - ١ : تطبيق معايرات الترسيب باستخدام نترات الفضة^١

ملاحظات	الأيونات
فولهارد	
في وجود ملح الفضة	SCN^- , CNO^- , I^- , Br^- , ASO_3^{3-}
تتطلب إزالة ملح الفضة	S^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , CN^- , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-}
تتضمن اختزال Ag^+ إلى Ag	BH_4^-
مبينة على تفاعل مع $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	K^+
مؤد	
معايرة مباشرة باستعمال Na_2CrO_4	Cl^- , Br^-

١ لا يشمل الجدول الطرق الالية للتعرف على نقطة النهاية .

الجدول ١٤ - ٢ : أدلة الامتزاز^١

معايير مع	الأيون	المليل
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MoO_4^{2-}	Alizarin red S
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	F^-	
AgNO_3	SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-	Bromophenol blue
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^-	
CNS^- , Cl^- , or Br^-	Hg_2^{2+}	
AgNO_3	SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-	Congo red
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	HPO_4^{2-}	Dibromofluorescein
AgNO_3	Cl^- , Br^- , I^-	Dichlorofluorescein
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	BO_3^{3-}	
AgNO_3	CN^- , Br^- , SCN^-	Diphenylcarbazone
Pb^{2+}	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Solochrome red B
SCN^- , halides	Ag^+	Tartrazine
Ag^+	Cl^- and Br^-	Tetrachlorofluorescein
Ag^+	SCN^-	Bromocresol purple
Ag^+	SCN^-	Bromothymol blue
Ag^+	Br^- , I^- , SCN^-	Eosin
Ag^+	Halides, SCN^- , and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Fluorescein
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	SO_4^{2-}	
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
Ag^+	I^-	Diiododimethyl Fluorescein
Ag^+	SCN^- , Cl^- , Br^- , and I^-	Dibromofluorescein
Ag^+	Cl^-	Dimethylfluorescein
Ag^+	I^-	Rose bengal
AgNO_3	Cl^- , Br^-	Diphenyl amine blue

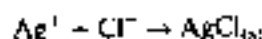
^١ مأخوذة عن D.D Perrin, "Organic Complexing Reagents," p. 132 Interscience, New York, 1964. See also J.F. Coetzee, "Treatise on Analytical Chemistry" Part I, Vol. 1, p. 784 Interscience, New York, 1959.

ولهذا الاسباب ، تفضل حاليا الطرق الآلية المطورة حديثا ، مثل طرق قياس الجهدية Potentiometry ، للتعرف على نقطة التكافؤ .

قياس الجهدية .

يمكن تعيين نقطة تكافؤ لعدد من تفاعلات الترميب بقياس الجهدية ، حتى لو لم يكن هناك تغير في عدد التأكسد أثناء المعايرة . وتكون الاقطاب الانتقائية للأيونات أو نوع آخر من الاقطاب الأدلة مجتمعة مع قطب مرجع خلية عاملة متنازة لتتبع المعايرة ،

فلنتظر الى معايرة ايون الفضة بايون الكلوريد او :

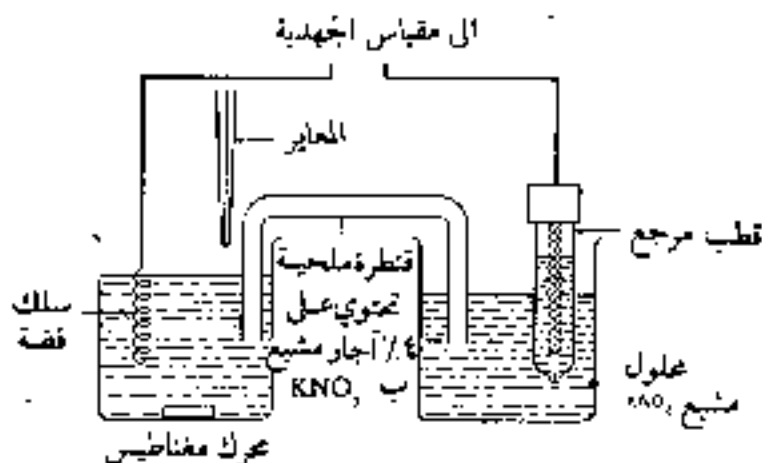


أثناء اجراء المعايرة يتناقص تركيز Ag^+ في المحلول . فاذا ادخل سلك من الفضة في المحلول يتكون ثنائي المؤكسد Redox Couple, Ag^+/Ag ، ويتغير الجهد عند سلك الفضة كلما تناقص تركيز ايون الفضة ، تبعا لمعادلة نيرنست - Nernst equation

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \quad (14-7)$$

ولكي تجري قياسات فرق جهد يجب ان تكمل الخلية باضافة قطب مرجع ، مثل قطب الكالوميل المشبع . لذلك ، بينما يُضاف المُعاير يتغير جهد الخلية (كما هو معروف بمعادلة نيرنست) ويتبع منحنى معايرة على شكل حرف S اذا رسمت العلاقة بين جهد الخلية وحجم المادة المُعايرة .

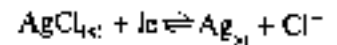
وبين الشكل (14 - 3) ترينيا نموذجيا للخلية لمعايرة $Ag^+ - Cl^-$



الشكل 14 - 3 : خلية قياس الجهدية لمعايرة الفضة مع محلول الهاليد .

وتستعمل قنطرة ملحجية لأكتر الأعمال دقة ، وذلك لتوصيل الجزء المرجع الى الجزء العامل ، لانه اذا وضع قطب الكالوميل القياسي مباشرة في محلول العينة ، يحدث تسرب لكلوريد البوتاسيوم KCl في المحلول ، ولكن ، وللأغراض الروتينية ، حيث تعين كميات كبيرة (ماكروية) من الفضة ، يمكن ان يغمر قطب الكالوميل القياسي مباشرة في محلول العينة . وسينبع منحني المعايرة الناتج تجريبيا المنحني المحسوب المبين في الشكل (١٤ - ١) ، شريطة قياس فروق الجهد المنضبوطة .

ويمكن ان تستعمل نفس الخلية للمعايرة العكسية ، حيث يعاير ايون الكلوريد بواسطة ايون الفضة . الا انه في هذه الحالة يصبح ملك الفضة مطليا بكلوريد الفضة AgCl عندما تبدأ المعايرة ، ويتحدد الجهد بواسطة $AgCl/Ag$ او :



ويُعطي الجهد بواسطة معادلة نيرنست

$$E_{AgCl/Ag} = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - \frac{0.0592}{1} \log [Cl^{-}] \quad (١٤ - ٨)$$

وبذلك ، عندما يتغير تركيز الكلوريد اثناء المعايرة يتغير ايضا جهد الخلية (يجب اضافة قطب مرجع لتكملة الخلية) وينتج منحني معايرة على شكل حرف S عند رسم العلاقة بين جهد الخلية وحجم المعاير .

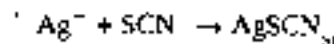
يمكن استعمال قطب ملح الفضة / حصة لقياس فرق الجهد في معايرات الايونات التي تكون املاح فضة غير ذائبة . فمثلا ، يمكن الحصول على نتائج كمية للمعايرات الانفرادية لكل من $Fe(CN)_6^{4-}$, $(C_2H_3O_2)_2B^{-}$, N_3^{-} , SH^{-} , S^{-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, PO_4^{3-} , CN^{-} , CO_3^{2-} , I^{-} , Br^{-} , SCN^{-} , Cl^{-} وانيونات اخرى مع $AgNO_3$ كمادة معايرة .

ومن الناحية النظرية ، فإن أي قطب معدني يجب ان يستجيب لتفاعل ترسيب يتم فيه ازالة ايونات معدن القطب من المحلول بالترسيب اما من الناحية العملية ، فإن القليل من الاقطاب يُعطي الاجابة السريعة والمنعكسة ، اللازمة لمعايرة ناجحة لقياس فروق الجهد . وعموما فإن أكثر الاقطاب استعمالا ، هما قطاب الفضة والزنك (انظر الفصل ١٠) .

والاقطاب الانتقائية للايونات التي سبق وصفها في الفصل العاشر ، هي تطوير حديث قد وسع مجال التعرف على نقطة التكافؤ في معايرات الجهدية لتفاعلات الترسيب . فمثلا باستعمال قطب الفلوريد ، يمكن معايرة الفلوريد في محلول كحولي لنترات اللانثانوم $La(NO_3)_3$ او لنترات الثوريوم $Th(NO_3)_4$ لينتج رامب LaF_3 او ThF_4 ، انظر الشكل (١٣ - ٥) . كما يمكن تعين هاليدات أخرى منفردة ، او في مخاليط ، باستعمال قطب انتقائي للأيون ، ونواتر الفضة كمعاير . ويمكن استعمال قطب انتقائي لأيون الرصاص لتعيين الرصاص ، حيث تكون اكسالات القصديوم محلولاً كمعاير . واذا استعمل خليط من مذيبات النيوكسان - والماء ، فإنه يمكن معايرة الكبريتات باستعمال قطب انتقائي لأيون الكبريتات حيث تستعمل نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ كمعاير .

عينة من سبيكة فضة وزنها ١٧٥٥ر- جم ، اذيت واحتاجت الى ٢٠ر٩٢ مل من محلول ثيوسيانات بوتاسيوم ٠٠٧١٠١ر-ص (معايرة فولهارد) . احسب النسبة المئوية للفضة في السبيكة

لما كان التفاعل هو :



فإن النسبة المولية للتفاعل هي ١ : ١ لذلك :

$$Ag \% = \frac{\text{مل } SCN^- \times \text{ص } SCN^- \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{وزن العينة ، جم}} \times 100$$

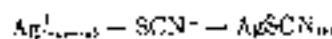
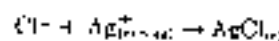
$$Ag \% = \frac{20.92 \text{ مل} \times 0.07101 \text{ مل مول/مل} \times 1/1 \times 100}{1755}$$

$$= 91.33 \%$$

يفرز الشخص البالغ العادي في البول ٧٥ - ٢٠٠ ملي مول من الكلوريد ، في فترة ٢٤ ساعة ، وتوجد طرق طبية عديدة لتحديد الكلوريد في البول ، احدهما مبني على طريقة فولهارد ، حيث يضاف حجم معلوم قياسي من نترات الفضة الى عينة الكلوريد ، وتعاير الفضة المتبقية بمحلول ثيوسيانات بوتاسيوم قياسي .

جمعت عينة بول لمدة ٢٤ ساعة ، وبخرت ثم خففت الى ١٠٠٠ مل في دورق ذي سعة محدودة . وبعد ذلك ، اخذ ٢٥٠٠ مل من المحلول واضيف الى ٥٠٠٠ مل من محلول نترات الفضة ٠١٢٤١ر-ص . عوبر المتبقي من الفضة فاحتاج الى ٢١ر٢٢ مل من محلول ٠١٢١١ر-ص KSCN . احسب كمية الكلوريد المُفرزة في ٢٤ ساعة .

التفاعلات هي :



حيث النسبة المولية لكلا التفاعلين ١ : ١ ، لذلك :

$$\text{مجم Cl} = (\text{مل } Ag \times \text{ص } Ag - \text{مل } SCN^- \times \text{ص } SCN^-) \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times Cl$$

$$\text{حجم Cl} = (0.050 \times 1241 - 0.22 \times 111) \times 1/1 \times 3545 = 3545$$

$$\text{حجم Cl} = 1289$$

$$\text{ملي مول Cl} = \text{حجم Cl} \div \frac{\text{حجم Cl}}{\text{ملي مول}}$$

$$\text{ملي مول Cl} = 3545 - 1289 = 3676 \text{ ملي مول Cl}$$

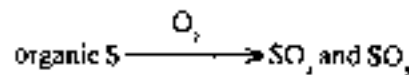
ولما كان الحجم المأخوذ ٢٥ مليلترا فإن هذا هو عدد الملي مولات في ٢٥ مل . ويكون عدد الملي مولات في ١٠٠٠ مل والذي يساوي عدد الملي مولات في فترة ٢٤ ساعة هو :

$$3676 \text{ ملي مول} \times \frac{1000 \text{ مل}}{25 \text{ مل}} = 1454 \text{ ملي مول Cl} / 24 \text{ ساعة}$$

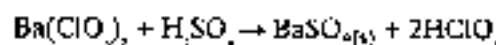
ويمكن ان تستخدم هذه الطريقة لتحليل الكلوريد في عدد من العينات الفسيولوجية . ولكن ، اذا وجد بروتينات يجب ازلتها اولاً ، لان البروتينات تترسب كأملاح فضة .

المثال ١٤ - ٤ .

مركب معروف بقيمة العلاجية كان يستعمل كمقياس وقُدِّم لتحليل الكربون C والهيدروجين H ، والكبريت S . وقد عين C و H كما وصف في الفصل السابع حيث اجريت عملية احراق لكمية صغيرة من عينة في تيار سريع من الاكسجين :



وجمعت منتجات الاكسدة في محلول مخفف لفوق اكسيد الهيدروجين H_2O_2 للتأكد من التحويل الكمي الى SO_3 ، واستعملت لتحسين S . وكان وزن العينة ٥.٢٠٦ جم وقيمت معايرة SO_3 انذاب $(\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4)$ باستعمال ٩.٧٧ مل من $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ في ٨٠٪ كحول باستعمال دليل الامتزاز انيزارين الاحمر Alizarin Red S . فاذا احتاج ٩.٠٠ مل من ١٠.٣٠ ص.ص H_2SO_4 الى ٩.٠٥ مل من $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ نلوصول الى نقطة التكافؤ المعاييرة تحت نفس الظروف ، احس S في العينة .



$$\text{ص.ص } \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \times \text{مل } \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 = \text{ص.ص } \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{مل } \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل}$$

$$\text{ص.ص } \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \times 9.05 \text{ مل} = 10.20 \text{ ص.ص } \times 9.00 \text{ مل} \times 1$$

$$\text{ص.ص } \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 = 10.14$$

$$S\% = \frac{\text{ص} \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \text{ مل} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times 100}{\text{وزن العينة}}$$

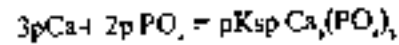
$$S\% = \frac{0.1014 \text{ ص} \times 167 \text{ مل} \times 1 \times 100}{32.06 \text{ مجم} / \text{مل مولي} \times 100}$$

$$S\% = 10.43\%$$

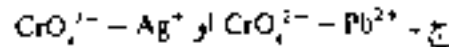
Questions

امثلة

- ١ - ما المزايا التي تقدمها معايرة ترسيب ؟
- ٢ - ما التحديدات الموجودة في معايرة ترسيب ؟
- ٣ - ما المتطلبات التي يجب تحققها لمعايرة ناجحة ؟
- ٤ - بين ان



- ٥ - اشرح كيف يؤثر الايون المشترك على منحنى المعايرة في معايرة ترسيب .
- ٦ - اى معايرات الترسيب تعطي منحنى معايرة اكبر ؟ علما بان المكون الثاني هو المعايير :



- ٧ - اشرح باستعمال خواصل الاذابة لماذا طريقة مور مناسبة لتعيين ايون الكلوريد ولكن ليس لتعيين ايون اليوديد .

- ٨ - اشرح كيف يعمل دليل الامتزاز .

- ٩ - ما الطرق التجريبية لتحسين نوعية ادلة الامتزاز في التعرف على نقطة النهاية .

- ١٠ - اشرح لماذا يمكن ان تكون pH للمحلول اقل عند استعمال ثنائي كلوروفلوريسين بالمقارنة بالفلوريسين في معايرة $\text{Ag}-\text{Cl}$ ؟

- ١١ - ما معايرة الترسيب التفاضلية ؟ اذكر مثالا .

- ١٢ - قيمة K_{sp} لكربونات الرصاص = 5.9×10^{-14} . فهل كربونات الصوديوم معاير جيد لمعايرة الرصاص ؟ اشرح اجابتك ؟

١ - احسب pAg لكل محاليلي . افترض ان الحجم جمعيّة .

أ* - محلول ناتج عن خلط ٢٥ مل من محلول ٠.١٤١ ص. $AgNO_3$ مع ٦٠ مل من محلول ٠.٨٥٤ ص. $NaBr$.

ب - محلول ناتج عن خلط ٣٥ مل من محلول ٠.٢١٥ ص. $AgNO_3$ مع ٤١ مل من محلول ٠.١٠٩ ص. $NaBr$.

ج - محلول ناتج عن خلط ٤١ مل من محلول ٠.١٢١ ص. $AgNO_3$ مع ٤١ مل من محلول ٠.١٢١ ص. Na_3PO_4 .

٢ - احسب pPb^{2+} و pIO_3^- لمحلول محضر بخلط ٢٥ مل من ٠.١ ص. $Pb(NO_3)_2$ و ٢٥ مل من ٠.١ ص. $NaIO_3$.

٣* - احسب pSO_4^{2-} و pBa^{2+} عند اضافة صفر : ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٥٠ ، ٦٠ ، ٧٠ مل من ٠.١ ص. $BaCl_2$ الى ٥٠ مل من ٠.١ ص. Na_2PO_4 . ارسم هذه العلاقة .

٤ - احسب pCa^{2+} و pF^- عند اضافة صفر : ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٥٠ ، ٦٠ ، ٧٠ مل من ٠.١ ص. $Ca(NO_3)_2$ الى ٥٠ مل من ٠.١ ص. NaF . ارسم هذه العلاقة .

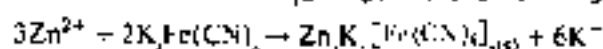
٥* - احسب مليجرامات الفضة المتبقية في المحلول بعد اضافة ٨٠ مل من محلول ٠.١٢٥ ص. KCl الى ٤٥ مل من ٠.١ ص. $AgNO_3$.

٦* - تعطى (٢٠ ، ١٠) مل من محلول KCl ٠.٢٣١١ جم من راسب $AgCl$ احسب صيغة محلول كلوريد البوتاسيوم .

٧ - ما هي صيغة محلول $KSCN$ اذا احتاجت ٦٠ مل منه ٣٧.١٥ مل من نترات الفضة ٠.١١٥٥ ص. ؟

٨* - يمكن فصل اليزموث من تداخلات عديدة بالترسيب على شكل $BiOCl$. اخذت عينة يزموث وزن ٢.٤٠٥ جم ، وبعد ترسيب $BiOCl$ اعيدت اذابتها في HNO_3 . ثم اضيف الى هذا المحلول ٣٠ مل من محلول ٠.٩٥٥٥ ص. $AgNO_3$ وعيرت الفضة المتبقية مع ١٤.١٥ مل من محلول ٠.٨٥١١ ص. $KSCN$ بطريقة فولهارد . احسب النسبة المئوية Bi_2O_3 في العينة .

٩ - يمكن معايرة اكارصين بمحلول حديد وسيانيد البوتاسيوم طبقا للمعادلة :



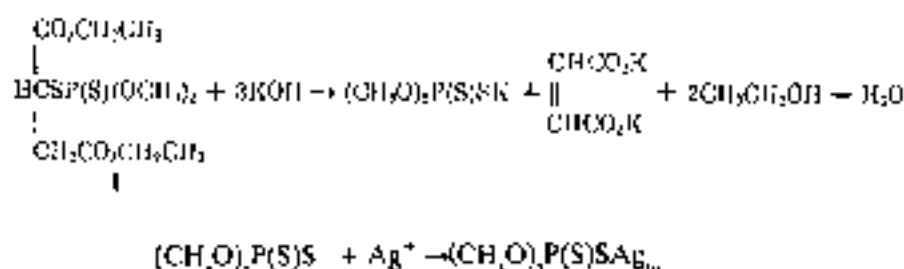
فماذا نمت معايرة ٥٠ مل من محلول $Zn(NO_3)_2$ باضافة ١٨.١٠ مل من ٠.١٣١٠ ص. $K_3[Fe(CN)_6]$ ، احسب مليجرامات اكارصين Zn في كل من المحلول .

١٠ - يمكن تعيين الكلوريد في المصل بطريقة فولهارد . عومل ٢٠ مل من عينة مصل باضافة ٣.٥٢٥ مل من محلول نترات الفضة ٠.١١٠ ص. وقت معايرة ايون الفضة المتبقي بسحاحة ميكروية باضافة ١.٨٠٢ مل من محلول ثيوسيانات صوديوم ٠.٩٥٢١ ص. باستعمال Fe^{3+} كدليل . احسب مليجرامات Cl^- في كل من المصل .

١١ - احتاجت ١٥٠ مل من محلول كلوريد صوديوم عند معايرتها الى ٥٣.٦٢ مل من محلول ٠.٦٣٠ ص. $AgNO_3$. احسب وزن $NaCl$ بالجرام / لتر لمحلول الملح .

*اجابة الاسئلة المعيزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

١٢ - وصفت حديثا طريقة لمعايرة المالاتيون Malathion I (٣٣٠ ر ٤) مع نترات الفضة في المنتجات التجارية (المالاتيون مبيد للحشرات) .



فإذا كان وزن العينة ١ر٠٠٠٠ جم ونطلبت معايرتها ٢٦ر١٩ مل من ٠ر١٠٥٠ ص AgNO_3 ، احسب النسبة المئوية للمالاتيون في العينة .

١٣ - احرق قطعة من العظم تزن ٩ر٤١٥٢ جم وأذيب المتبقي وخفف الى ١٠٠ مل تقريبا . اخذت ٥٠ر٠ مل وعويزت بمحلول نترات الثوريوم $\text{Th(NO}_3)_4$ باستخدام قطب انتقائي لايون الفلوريد وقطب كالوميل مشبع . وعينت نقطة النهاية من منحنى المعايرة ووجد انها عند اضافة ٦ر٥٣ مل من ٠ر٨٤١١ $\text{Th(NO}_3)_4$ ص . احسب منحرأماة F في العظم .

١٤ - في التحعين الميكروئي للفلوريد العضوي نصحى العينة اما مع معدن Na او K في قبلة نيكل مصممة خصيصا . وانتجت معالجتها بعد ذلك محلولاً للفلوريد غير عضوي . فإذا كان وزن العينة ٦ر٤٢٨ مجم ، وبعد صهرها احتاجت الى ٤ر١١٨ مل من محلول ٠ر٠٠٤١٥٦ ص نترات ثوريوم $\text{Th(NO}_3)_4$ في معايرة ميكرونية باستعمال قطب انتقائي لايون الفلوريد وقطب كالوميل مشبع لتعرف على نقطة النهاية ، احسب %F في المركب العضوي .

الفصل الخامس عشر

المعقدات في الكيمياء التحليلية : معايرات تكوّن المعقدات

Complexes in Analytical Chemistry: Complexometric Titrations

Introduction مقدمة

الأيون المعقد ، هو الأيون الذي تكون فيه مواضع التناسق مشغولة جزئياً أو كلياً . وعموماً ، فإن الأيونات الفلزية يمكن أن تتواجد على أشكال حرة (غير متناسقة مع غيرها uncoordinated) ، عندما تكون في الحالة الغازية فقط ، وذلك عند درجات حرارة عالية . وحال ذوبان الأيون الفلزي في المذيب ، يتكون غلاف رقيق sheath من جزيئات المذيب (تسمى هذه العملية تَمْدُوب solvation) حول كل من الأيون الفلزي وأيونه المصاحب له ، وذلك بأن تَشْغُلْ جزيئات المذيب مواضع التناسق في الأيونات . هذا ويعتمد كل من مدى التَمْدُوب وعدد جزيئات المذيب المتناسقة على نوع كل من الأيون الفلزي والمذيب .

وإذا فورنت ألوان المحاليل المخففة للمركبات : $\text{CuCl}_2, \text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ فانه سيلاحظ تَدْرُجاً في شدة اللون الأزرق من محلول إلى آخر ، مع أن كلاً منها يحتوي على أيون النحاس Cu^{2+} . وهذا ما يدعو إلى استنتاج أن الأيون Cu^{2+} يتناسق بِصُورٍ مختلفة في كل من المحاليل الثلاثة ، وأن درجة من التناسق بين Cu^{2+} والأيونات لا بُدَّ من حدوثها أيضاً . ولذلك ، فيمكن وصف تفاعلات تكوّن المعقدات في المحاليل بشكل محدد ، بتفاعل يُسَبِّدَل فيه جزيء أو أكثر من جزيئات المذيب الموجودة في غلاف تناسق (coordination sphere) الأيون الفلزي بمجموعة أخرى ، وذلك كما في التفاعل التالي :



حيث تشير L إلى جزيء ، أو أيون مشحون ، ومن الممكن أن يُسَبِّدَل بالتعاقب ، المجموعات المائية المثبتة في التفاعل (1-15) بالجزيء ، أو الأيون L لتعطي بذلك مجموعة من المعقدات مثل $[M(\text{H}_2\text{O})_{5-n}L]^{2-n}$ ، $[M(\text{H}_2\text{O})_{4-2n}L_2]^{2-2n}$ ، الخ

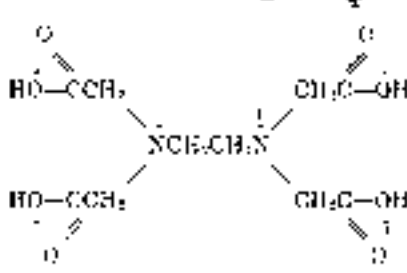
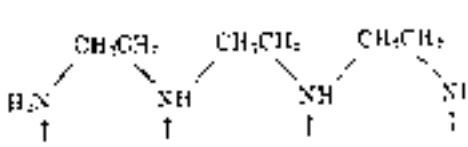
ويدعى الأيون الفلزي الداخلي في تكوين المعقد في التفاعل (1-15) بالأيون المركزي central ion ، وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي ، المتصلات ligands (تسمى أيضاً عوامل تَعْقِدُ complexing agents ، أو مجموعات تناسق* coordination groups) . ويسمى أقصى عدد من المتصلات التي يمكن أن تتناسق حول الأيون المركزي ، عدد تناسق (coordination number) الأيون المركزي . ويكون للأيون المركزي في الغالب أكثر من عدد تناسق واحد . (يشير التناسق في علم البلّورات crystallography إلى عدد الوحدات البلّورية المتجاورة ، ومن الممكن أن يساوي عدد التناسق في المعقدات أو لا يساويه) .

وتسمى المتصلات التي ترتبط مع الأيون المركزي بموضع واحد ، المتصلات أحادية التسن unidentate ligands .

* سَتُستَخدَمُ هذه المصطلحات خلال الكتاب بالتبادل .

والغالبية العظمى من هذه المتصلات تكون غير عضوية ، ومن الأمثلة عليها مذكر ، $NH_3.H_2O$ والهاليدات . أما إذا احتوت المتصلة الواحدة إثنين أو أكثر من مواضع التناسق coordination sites ، فتدعى المتصلات عندئذ المتصلات متعددة التنسق multidentate ligands وغالباً ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو أيونات عضوية فاجتزيء أو الأيون الذي يحتوي موضعي تناسق يسمى ثنائي التنسق bidentate ، والذي يحتوي على ثلاثة مواضع يسمى ثلاثي التنسق tridentate والذي يحتوي على وجود أربعة مواضع يسمى رباعي التنسق tetradentate . هذا وفي حالة وجود خمسة أو ستة مواضع تناسق يمكن استخدام الهادئين penta أو سداسي hexa على التوالي . ويُوضح الجدول ١-١٥ . أمثلة متعددة هذه المركبات .

الجدول ١-١٥ : أمثلة على المتصلات متعددة التنسق

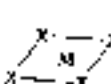
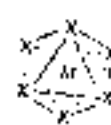
$H_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2)_3NH_2$ ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين Dithylenetriamine ثلاثي التنسق	$H_2NCH_2CH_2NH_2$ إيثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine ثنائي التنسق
 حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتيك Ethylenediaminetetraacetic acid سداسي التنسق	 ثلاثي إيثيلين هيترو رباعي أمين Triethylenetetraamine رباعي التنسق

■ تشير الأسهم إلى ذرات المتصلة الداخلة في التناسق .

ويؤدي تعدد مواضع التناسق في المتصلة الواحدة إلى تكون اخلفات . ويدعى هذا النوع من المركبات انتناسقية بالكلايات chelates ، وتدعى المتصلات الداخلة في التناسق عندئذ عوامل تكون الكلايات chelating agents ومن الجدير بالذكر أنه من الممكن أن يحتوي المركب التناسقي coordination compound على أيونين أو أكثر من الأيونات المركزية . وتعمل بعض المتصلات في مثل هذه الأنظمة كجسور تناسق coordinating bridges ، ويسمى مركب التناسق الناتج ، معقد متعدد الأنوية polynuclear complex .

هذا ، ويُظهر كل نوع من أنواع التناسق شكلاً هندسياً معيناً . ويُكثر أعداد التناسق شيوعاً وفائدة في الكيمياء التحليلية هي ٢ ، ٤ ، ٦ . وبين الجدول (١٥-٢) أمثلة لمعقدات توضح أعداد التناسق الثلاثة المذكورة . وكذلك الشكل الهندسي الممكن لكل حالة تناسق .

الجدول ١٥ - ٢ : التناسق والاشكال الهندسية للمعقدات ذات الأهمية للمحلل الكيميائي

عدد التناسق	الشكل الهندسي	المميزات	تمثيل الشكل الهندسي فراغياً	أمثلة
	Type	Description	Configuration	
٢	خطي	متصلتين على طرفين متقابلين لمحور يمر في الأيون المركزي	X-M-X	$[H_3N \cdot Ag \cdot NH_3]^+$
٤	رباعي الأوجه	أربع متصلات موزعة على زوايا رباعي الأوجه والذرة المركزية متموضعة في مركز الشكل		$[FeCl_4]^-$
٤	مربع مستوي	أربع متصلات موزعة على زوايا مربع يحتوي مستواه على الذرة المركزية		معقد Ni مع ثنائي ميثيل جلايوكسيم
٦	ثماني الأوجه	أربع متصلات موزعة على زوايا مربع ، وواحدة أعلى وأخرى أسفل مستوى سطح هذا المربع والذرة المركزية متموضعة في مركز ثماني الأوجه		معقدات الفلزات مع حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي أمينيك

وعموماً ، فإن الخواص الهامة لكل من الأيونات الفلزية والمتصلات التي تؤثر في التناسق هي :

١ - الحجم والشحنات : يؤثر هذان العاملان بقوة على الروابط وقوى التجاذب الالكتروستاتيكية .

- ٢ - ثنائي القطبية dipole . تشير قيمة عزم ثنائي القطبية dipole moment ، إلى مدى انفصال الشحنة في المُصلة والذي بدوره سيؤثر على سلوك المُصلة الالكتروستاتيكي أو على قدرتها في المشاركة بالالكترونات .
 - ٣ - تشوّهية (القابلية للتشوّه) (deformability) الأيون المركزي : يتغير التركيب الالكتروني للأيون المركزي بوجود مجال كهربائي يؤثر عليه . وعموماً فإن قابلية الأيون المركزي للتشوّه تزداد بزيادة عدد الكترونات المستويات الداخلية للطاقة .
 - ٤ - استقطابية (قابلية الاستقطاب) (polarizability) المُتصلات : يتأثر التركيب الالكتروني للمُتصلة بوجود مجال كهربائي ناجم عن الأيون القلوي ، ويزداد هذا التأثير بزيادة المجال الكهربائي .
 - ٥ - أسباب أخرى : هناك أيضاً عدد من العوامل الأخرى التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار وهي ، متطلبات التجسيم steric requirements في المعقدات ، قوة الاماهة ، خواص ثابت العزل dielectric constant ، وغيرها .
- هذا ويُجدر الإشارة إلى أن فهم عمليات التناسق أمر حيوي للمحلل الكيميائي ، وذلك لسببين : أولاً ، يمكن استخدام هذه المعلومات للتنبؤ بتركيب المُتصلات التي تمتلك الخواص المطلوبة لنستخدم في التحاليل . ثانياً ، إن كثيراً من التفاعلات الهامة الكيميائية والكيمائية الحيوية (تحضير المركبات العضوية وغير العضوية وميكانيكية ، هذه التفاعلات ، تفاعلات الإنزيمات ، تفاعلات الأيض metabolism reactions ، تفاعلات تحرير الأدوية drug release ، وغيرها) تشتمل على تكوين نواتج بالتناسق . وهذا فإن المعرفة بأساسيات كيمياء التناسق مطلوبة للمحلل الكيميائي حتى يتمكن من تقصي وفهم هذه العمليات .

Classification of Ligands

تصنيف المُتصلات

هناك طرق عدة لتصنيف المُتصلات التي يمكن استخدامها في تكوين المعقدات ، وأحد الطرق الواضحة تلك التي تعتمد على المُتصلة ، فيها إذا كانت عضوية أو غير عضوية (أنظر الجدول ١٥ - ٣) . وعموماً فإن المُتصلات العضوية تُستخدم على مدى أوسع من غيرها للتطبيقات في الكيمياء التحليلية .

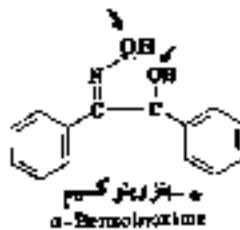
هذا ويمكن تقسيم المُتصلات العضوية وفقاً لكونها مكوّنات أملاح salt formers أو كلاًبات Chelates وتُقسم الكلاًبات أيضاً إلى كلاًبات تتضمّن تكوين حلقة واحدة أو حلقات متعدّدة multiple rings ، وتتضمن مجموعة الكلاًبات أحادية الحلقة ، أفراداً استبدل فيها أيوناً هيدروجين ، وأخرى استبدل فيها أيون هيدروجين واحد ، وثالثة لم يحدث فيها استبدال لأيونات الهيدروجين ، وذلك أثناء تفاعلات التناسق وبين الجدول ١٥ - ٣ أمثلة لجميع الأنواع المذكورة .

غير عضوية

أيونات سالبة			جزيئات متعادلة
أحادية التسنن			NH ₃
F ⁻	SCN ⁻	CN ⁻	NH ₂ OH
Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O
Br ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	
I ⁻	BO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	
ثنائية التسنن			
BO ₃ ³⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	
C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₃ ²⁻	

عضوية

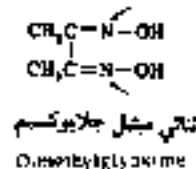
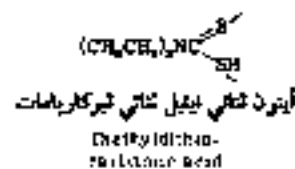
ثنائية التسنن



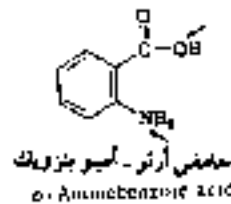
عسارة أيوني هيدروجين

Alkyl- or aryl-
arsinic acids
RAsO₂OH₂

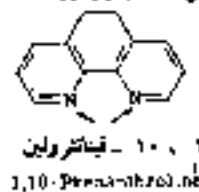
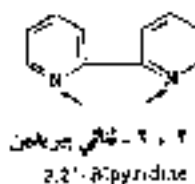
Loss of one hydrogen ion



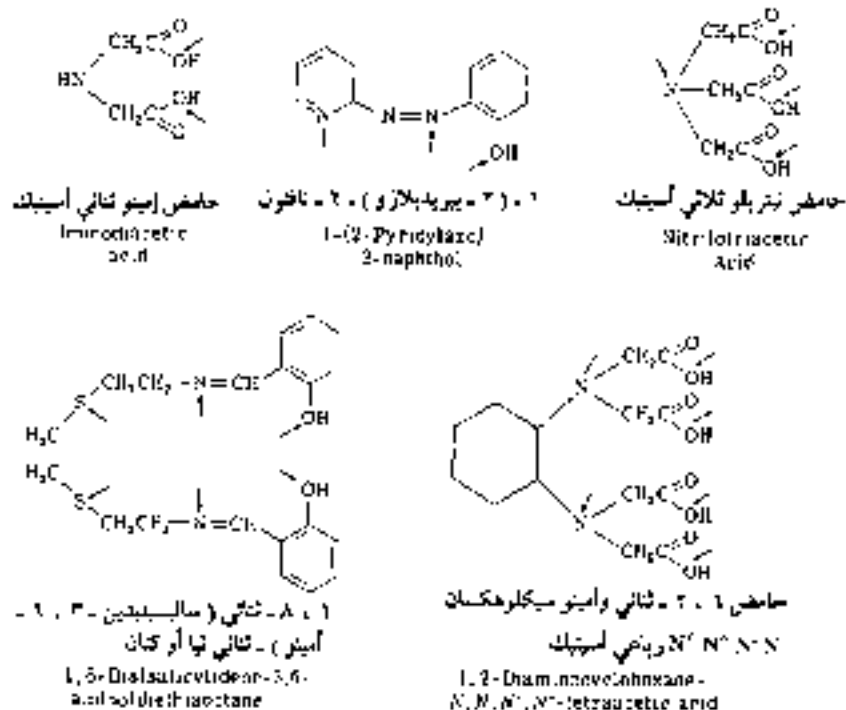
عسارة أيون هيدروجين واحد



لا تحدث عسارة في أيونات الهيدروجين

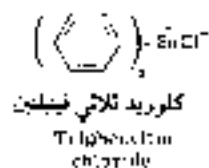
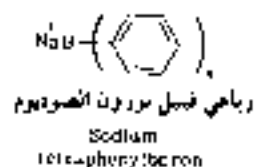
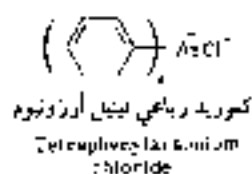


متعددة الحلقات



حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتيك Ethylenediaminetetracetic acid (انظر الجدول ١٥ - ١)

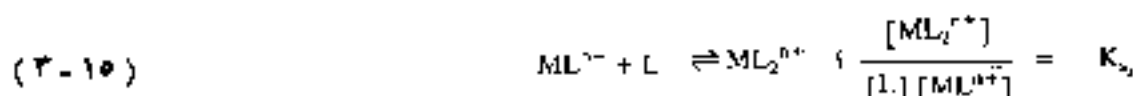
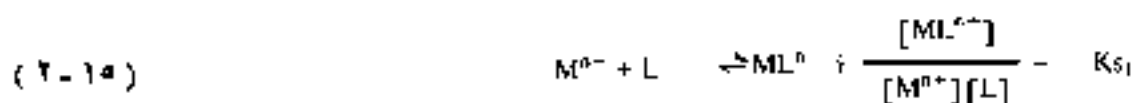
مكونات الاملاح *



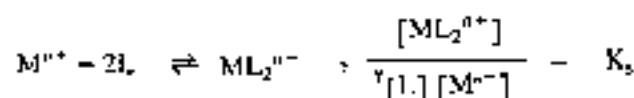
* انظر الجدول (١٥ - ١) لأهمية أخرى . تشير الأسهم إلى مواضيع التناقض . يمكن اقتراح ملاحظات أخرى كثيرة ، ومع ذلك فهي أكثر من اللازم لم يتم التحقق بشكل جيد من المذات التي تندرج في التناقض . ونحو الإشارة لبعضها من الممكن أن تتداخل جزئيات الديت مع موضع التناقض حول الأيونات القشرية . هذا ولم يذكر في الجدول أمثلة على تكون ديمر dimer كوترانيمر trimer أو أوليغومر oligomer .

إن فهم مبدأ تكون المعقدات وتفككها ، يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية ، لإجراء طرق التحليل التي تعتمد على تكون المعقدات . وعلاوة على ذلك ، فينرم توافر أساليب تقنية صحيحة القياس ، لتعيين الثوابت المتعلقة هذه التفاعلات ، حتى يتسنى توضيح سلوك الأنظمة الكيميائية الجديدة التي تتأثر بتكون المعقدات .

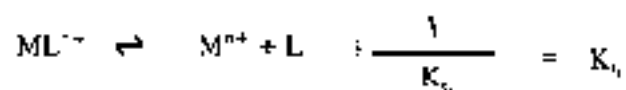
ونُشتق الثوابت التي نصف تكون المعقدات وتفككها ، من المبادئ الأساسية للاتزان . وهكذا ، فعند تكون المعقد ML_n^{n+} يمكن كتابة خطوات الاتزان المتعاقبة والتعابير التي تعطي ثابت التكون لكل خطوة منها ، على النحو التالي :



حيث تشير كل من K_{s1} و K_{s2} إلى ثابتي الاستقرار stability constants (وهذان الثابتان هما تعبير آخر لثابت التكون الذي يستخدم له عادة الرمز K_f) للخطوتين الأولى والثانية على التوالي . وعند جمع خطوتي الاتزان السابقتين في خطوة واحدة ، فإن هذه الخطوة هي تعبير عن ثابت الاستقرار الكلي ، K_s ، لها على النحو التالي :



هذا ويمكن استخدام ثوابت عدم الاستقرار instability constants ، K_i ، (ثوابت التفكك K_d) كبديل لثوابت الاستقرار . ويُقِيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار ، ويمكن كتابتها كما يلي :



هذا ، ومن الممكن اعتبار الثوابت السابقة كشوابت حقيقية ، إذا استخدمت الفعاليات ومعاملات الفعالية . ولكن ذلك ليس سهلاً من الناحية العملية ، ويواجه صعوبات جمة . ومن المعتاد عملياً أن تُعَيَّن هذه الثوابت عند قوة أيونية ثابتة في محاليل مخففة ، حيث يكون من الممكن تقريب قيمة الفعالية بشكل معقول لتصبح مساوية لقيمة التركيز . وكما أُشير سابقاً ، فإن كثيراً من المعقدات تتميز بذائية محدودة في الماء ، ولهذا فيجب استخدام محاليل من الماء ومذيبات

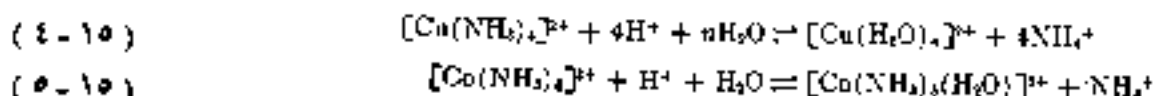
عضوية أو استخدام مدييات عضوية صرفة لأغراض إذابة المعقدات ويجب أن تؤخذ مثل هذه التعقبات (تقريب الفعالية لنسوي التركيز ونوع المذيب) في الاعتبار ، عند مقارنة مدى الاستقرار لمعقدات مختلفة .
والعوامل التي تؤثر في استقرار المعقدات عديدة ، ويتعلق أغلبها بكل من المتصلات والأيونات الفلزية ، وسنذكر منها ما يلي :

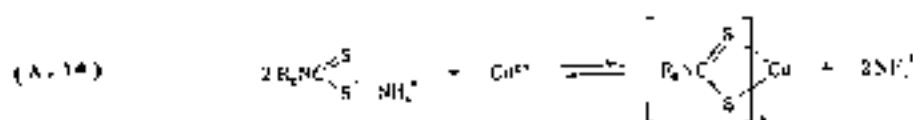
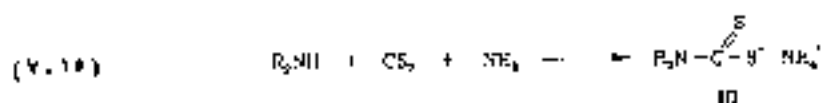
- ١ - قاعدية المتصلات : يمكن ربط استقرار مجموعة من المعقدات التي تحتوي على مواضع قاعدية (basic sites) مع قدرة المتصلات لاستقبال البروتون (علاقة برونستد) ؛ ووجود المواضع الأكثر قاعدية يعني معقدات أكثر ثباتاً .
- ٢ - عدد حلقات كلابة الفلز لكل مرتبطة : إن زيادة عدد الحلقات الكلابية بين كل متصلة والأيون الفلزي تؤدي إلى زيادة استقرار المعقد (يعرف ذلك بتأثير الكلابية (chelate effect))
- ٣ - حجم حلقة الكلابية . إن تكون حلقات خماسية أو سداسية يؤدي بشكل عام إلى أكثر المعقدات استقراراً. كذلك ، فإن المتصلات التي تكون الكلابات ستكون أكثر ثباتاً من تلك التي تكون معقدات بسيطة .
- ٤ - تأثيرات الرنين (resonance) يؤثر الرنين في تقرير ما إذا كانت حلقة خماسية أو سداسية مستكون ، كما يؤثر على الاستقرار من خلال التأثير على الاقتران conjugative effect
- ٥ - تأثير التجسيم (steric effects) : يتعلق هذا التأثير بالحجم ، وهو بذلك مجموعة من العوامل التالية :
المتطلبات الفراغية spatial للمتصلة ، والمسافات بين مواضع التناسق ، وحجوم الأيونات الفلزية المركزية .
- ٦ - طبيعة المتصلات : إن نوع الرابطة التي تتكون بين المتصلة والأيون الفلزي سنؤثر على الاستقرار .
- ٧ - طبيعة الأيون الفلزي : يؤثر الأيون الفلزي على نوع الارتباط بين ذرة المتصلة المتاحة والأيون الفلزي ، وكلما زادت قابلية الرابطة لتكوين رابطة انكروتوستيكية كلما كان المعقد أكثر استقراراً .

حركية تفاعلات تكون المعقدات Kinetics

إن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لا توحى بكيفية وصول النظام (التفاعل) إلى الاتزان أو بالزمن اللازم لوصول حالة الاتزان . وليس من الممكن الحديث كمياً عن هذين المظهرين الهامين لتفاعلات التمعّد إلا بعد توضيح مركبات هذه التفاعلات .

هذا ومن الممكن أن تتضمن تفاعلات تكون المعقدات مجموعة من الخطوات المعقدة ، وعليه فإن الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات سيتفاوت على مدى واسع . فالتفاعل (١٥ - ٤) مثلاً ، يتم فعلياً حال خلط المحاليل ، بينما يكون التفاعل (١٥ - ٥) بطيئاً جداً :





ويمكن استخدام التفاعل (٨ - ١٥) أيضاً لتحديد النحاس كمياً ، وذلك لأن شدة لون المحلول تتناسب مع تركيز المركب التناسقي فضلاً ، يمكن تعيين كمية نزرة من النحاس تصل إلى ٥ ميكروجم Cu^{2+} لكل ٥٠ مل من المذيب $CHCl_3$ ، وذلك باستخدام ثنائي إيثيل أمونيوم ثيوكاربامات diethylammonium diethyldithiocarbamate . وتعد هذه الطريقة نموذجاً لكثير من تفاعلات التناسق التي تُستخدم بشكل روتيني في تعيين الكاتيونات والانيونات غير العضوية والمركبات العضوية ، وذلك بطرق القياس الطيفية الضوئية spectrophotometric methods . إن ظهور اللون خلال تفاعلات التناسق وإنتاج ذلك بالقياسات الطيفية الضوئية يُعطي واحداً من التطبيقات العامة لتفاعلات التناسق في الكيمياء التحليلية (انظر الفصل التاسع عشر) .

وفي الغالب يُستخدم تكون المعقد في تفاعل ما كدليل للكشف عن نقطة النهاية في طرق القياس الحجمية . ولقد تم استعراض أمثلة متعددة لهذا التطبيق بينما سبق . فتعد مثلاً طريقة فولهارد الموضحة في الفصل الرابع عشر نموذجاً لهذه الأمثلة . ويُستخدم أيضاً دليل فـروين ferroin أو مشتقاته في معايرات التأكسد والاختزال (انظر الفصل الحادي عشر) . وتعد هذه حالة خاصة ذلك لأنه التغير في حالة التأكسد يؤدي إلى إراحة الحديد من المركب التناسقي كذلك فإن عمل دلائل الامتصاص (الفصل الرابع عشر) ربما يتضمن تفاعلات تناسق إلى حد ما ، وكما سيوضح فيما بعد ، فإن المركبات التناسقية وما ينتج عنها من تغير في اللون تعد طريقة ممتازة للكشف عن نقط النهاية في معايرات تكون الكالابات chelometric titrations

المذائبية Solubility

إن تحويل المادة إلى مركب تناسقي غالباً ما يؤدي إلى تغير جوهري في المذائبية ، ويُستخدم خاصية تغير المذائبية هذه ، بشكل فعال في القياسات الوزنية gravimetry (انظر الجداول ٧ - ٢) وفي طرق الفصل .

وتمتاز عوامل الترسيب العضوية لى عوامل الترسيب غير العضوية بعدد من المزايا ، وربما يكون من أبرزها : درجة الانتقائية العالية التي توفرها عوامل الترسيب العضوية . وعلاوة على ذلك ، فإن المركبات التناسقية غير المذائبية المشتقة من عوامل الترسيب العضوية تكون عام خالية من الترسيب الأيوني المصاحب ionic coprecipitation ، وتمتاز بأوزان جزيئية عالية ونظراً لكبر الوزن الجزيئي فإن وزن المادة المترسبة يكون كبيراً جداً بالقياس إلى الكمية القليلة من المادة التي رُسبت . ونبعاً لذلك فإن أخطاء عمليات كل من الوزن والترشيح تصبح أقل أهمية ، مُضافاً إلى ذلك إمكان تطبيق الطريقة على كميات ضئيلة من العينة المحللة

فإذا كان المعقد الناتج كاثيوني cationic فمن الممكن استخدام أيون عضوي وذلك لمعادلة الشحنة على الأيون المعقد . وتتوقف طبيعة الأيون العضوي السائب المختار لهذا الغرض على نوع الذائبة المطلوبة . وكذلك إذا كان المعقد الناتج أيوني anionic فإن طبيعة الكاثيون المختار لمعادلة الشحنة عليه ستؤثر على ذائبة المركب الناتج .

هذا ، وإن تحويل المادة المراد تعيينها إلى مركب تناسفي سيؤدي أيضاً إلى تغيير في الذائبة بالنسبة للمذيبات العضوية . وبعد ذلك خاصية مفيدة في التحاليل الكمية . فالمركب التناسفي المتكون بين كل من Cu^{2+} وثنائي إيثيل ثنائي ثيوكاربامات ، لا يذوب في الماء . وحيث أن هذا الراسب يذوب في $CHCl_3$ ، فمن الممكن تعيين النحاس بطريقة القياس الطيفية الضوئية وذلك بالاستفادة من لون المعقد عند ذوبانه في $CHCl_3$.

ونجد الإشارة إلى أن الفرق في الذائبة بين مكونات مخلوط يمكن أن يُستخدم كوسيلة لفصل هذه المكونات بعضها عن بعض فمن الممكن مثلاً ، أن يُعطي أحد مكونات المخلوط مركباً تناسفياً غير ذائب ، بينما تُعطي المكونات الأخرى مركبات تناسفية ذائبة ، أو أنها لا تتفاعل مع عامل الترسيب العضوي وبالتالي فإنه يمكن استخدام القدرة على الترسيب كطريقة لزيادة تركيز أحد المكونات الموجودة بكميات ضئيلة .

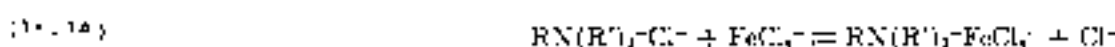
وهناك طريقة أفضل أخرى مفيدة يُسمح فيها بتوزيع مخلوط بين سائتين غير قابلتين للامتزاج . فإذا تم اختيار السائتين بشكل مناسب فإن أحدهما سيحتوي على مركب تناسفي واحد ، بينما سيحتوي الآخر على بقية مكونات المخلوط إما بشكل متناسق أو ظليق . وغالباً ما يكون لبعض ظروف التجربة دور هام في تعيين مدى التوزيع extent of distribution ؛ ومن الظروف الهامة نذكر : قيمة الـ pH الحمدي التركيز ، تركيز الألكتروليت الحامل ، وعوامل أخرى كثيرة . وتُعرف طريقة الفصل هذه بطريقة الاستخلاص بالسائل solvent extraction (أنظر الفصل السابع والعشرون)

الكروماتوغرافيا Chromatography

إن طرق الكروماتوغرافيا مثل طرق الاستخلاص بالسائل ، مهمة جداً في عمليات الفصل ؛ وتعتمد معظم تطبيقاتها على تكوين المعقدات فمثلاً يُكوّن الأيون Fe^{3+} عدة معقدات كنورية chloro complexes عندما يكون موجوداً في محلول حامض الهيدروكلوريك . ويتم تَكون أحد هذه المعقدات على النحو التالي :



ومن الممكن أن يتواجد الحديد في هذا المحلول على خمسة صور هي : Fe^{3+} ، $FeCl_2^+$ ، $FeCl_3^+$ ، $FeCl_4^-$ ، وسيتمدد الصنف الغالب من هذه الأصناف الخمسة بواسطة ثابت الاتزان لكل خطوة وتركيز HCl . وسنفترض للمهولة أن التفاعل الغالب في ظروف الاتزان هو التفاعل (9-15) . فزيادة تركيز حامض الهيدروكلوريك تؤدي إلى حجز معقد الحديد بواسطة مبادل أيوني راتنجي ، وذلك على النحو التالي :



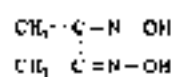
حيث تشير R إلى غالب الترابط matrix الراتنجي المبلر . وعند تقليل تركيز حامض الهيدروكلوريك أقل من ١ ح فإنه معقد الحديد سيتفكك [عكس التفاعل (٩ - ١٥)] مطلقاً أيونات الحديد من عمود الكروماتوغرافيا . هذا ويمكن استخدام تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك وذلك للأيونات الفلزية الأخرى وتبعاً لذلك ، فيضبط تركيز HCl يمكن فصل الأيونات الفلزية بعضها عن بعض .

هناك أنواع أخرى متعددة من عوامل التعقد التي يمكن استخدامها في عمليات الفصل الكروماتوغرافية . وفي الوقت نفسه تتوافر مساندات supports أخرى يمكن أن تُستخدَم أيضاً بجانب المبادلات الأيونية الراتنجية ، وتتمثل الخاصية التي على أساسها يتم فصل المكونات بعضها عن بعض في بعض هذه الحالات بالفرق في الذائبية بين هذه المكونات ، وفي حالات أخرى بالفرق بين قابلية المركبات التناسقية للتناظر . وسيتم مستقبلاً بحث الأساليب التقنية للفصل . (الفصول من ٢٢ حتى ٢٧) .

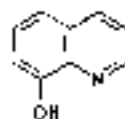
الانتقائية Selectivity

تكون كثير من المتصلات معقدات مستقرة مع عدد قليل من الأيونات المركزية فمثلاً ، يكون ثنائي مثيل جلابوكسيم ، IV ، (وسيشار له بالاحرف DMG) معقدات مستقرة غير ذائبة مع كل من $Ni(II)$ و $Pd(II)$. ومن الجدير بالذكر أن هناك أيونات فلزية متعددة تكون معقدات مع DMG إلا أن هذه المعقدات ليست مستقرة جيداً أي أنها ذائبة . وهكذا فإن DMG يكون معقدات خاصة ومحددة (Specific) مع كل من $Ni(II)$ و $Pd(II)$.

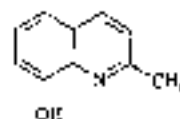
هذا ومن الممكن في الغالب تحسين انتقائية عامل التعقد بعد إجراء تحويل بسيط في تركيبه . فمثلاً ، يعمل A - هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline ، V ، على ترسب $Mg(II)$ و $Al(III)$ بجانب أيونات فلزية أخرى متعددة . وهذا فإن هذا الكاشف لا يمكن استخدامه لفصل $Mg(II)$ عن $Al(III)$ ، ولكن إذا أُدخِلت مجموعة مثيل إلى المركب ، V ، في الموضع ٢ - ، [يصبح المركب الجديد ٢ - مثيل - A - هيدروكسي كينولين ، VI ،] فإنه سينتكون كاشف جديد يكون معقداً مع $Mg(III)$ فقط . وتعمل مجموعة الميثيل على منع تكون المعقد مع $Al(III)$ وذلك لأسباب تجسبية .



IV

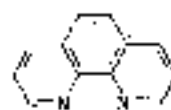


V

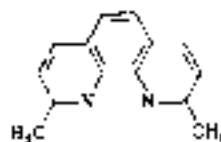


VI

ويحدث الشيء نفسه في حالة ١ ، ١٠ - فينانثرولين ، VII ، الذي يكون معقداً ملوناً مع كل من $Fe(II)$ و $Cu(I)$. ولكن عند استبدال مجموعتي ميثيل في الموضعين ٢ - و ٩ - ، فإن كاشفاً جديداً ، VIII ، سينتكون ، ويتفاعل هذا الكاشف مع $Cu(I)$ فقط . ويستخدم هذان الكاشفان بشكل واسع لتحديد كل من الحديد والتحاس بطريقة القياس الطيفية الضوئية .



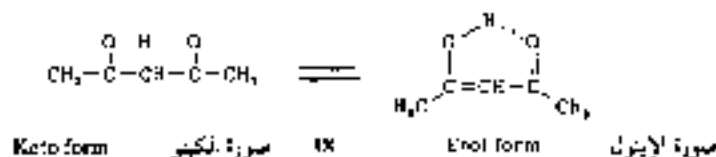
VII



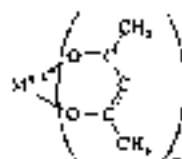
VIII

ويعمل أسيتيل أسيتون ، IX ، ومشتقاته كمثال آخر . إذ تتكوّن الكِلَابة باستبدال ذرة الهيدروجين الحامضية ،

(14-11)



وحدوث التناسق من خلال ذرتي الأكسجين وذلك على النحو التالي :

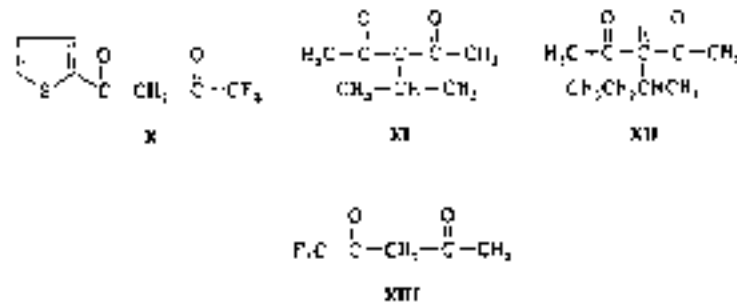


تتبر n إلى شحنة الأيون الفلزّي

ولمعدّد الكِلَابة هذا تطبيقات كثيرة ، إذ يتكوّن مع معظم العناصر الانتقالية .

كذلك يمكن أن تتغير خواص أسيتيل أسيتون بشكل كبير من خلال التحويلات في تركيبه . ويكوّن مركب « - ثيويل ثلاثي فلورواستون ، X ، α-thenoyltrifluoroacetone معقدات تشبه إلى حد ما معقدات أسيتيل أسيتون إلا في بعض الخواص حيث تمتاز معقدات المركب الأول ، X ، بأنها : (١) أكثر ذائبية في البترين وغيره من المذيبات الأخرى التي لا تترج مع الماء (٢) وتتكون عند قيم pH قليلة وتعمل مجموعة ثيوفين thiophene على زيادة الذائبية ، في حين أن خاصية اجتذاب الإلكترونات (السالبية الكهربائية) electronegativity الكبيرة لكل من مجموع الثيوفين وذرات الفلور تؤدي إلى منصلة بخواص حامضية أقوى منها في أسيتيل أسيتون .

وإذا استبدلت مجموعة أيزوبروبيل ، XI ، أو مجموعة بيوتيل ثانوي ، XII ، sec-butyl على ذرة الكربون رقم ٣ في أسيتيل أسيتون ، فإن ذلك يؤدي إلى ظهور معاوقة تجسّمية steric hindrance في المركب المُستبدل ، التي بدورها تؤدي إلى إعاقَة تَكوّن المعقد ، وبالتالي فإن معقدات كل من Fe(III) و Cu(II) المُنوثة سوف لا تتكون .



ونجدر الإشارة إلى أنَّ إحلالات عدة ذرات فلور في مشتقات أسيتيل أسيتون سوف لا تعمل على زيادة حامضية المركبات المستبدلة فحسب ، بل تؤدي بشكل عام إلى زيادة الضغط البخاري للمعقدات . وقد استخدمت هذه الزيادة في القدرة على التطاير بشكل عمال لفصل الأيونات الفلزية بواسطة كروماتوغرافيا الغاز gas chromatography . هذا وقد اقترحت كواشف عدة لهذا الغرض ، وربما يكون أكثرها نفعاً هو ثلاثي فلور أسيتيل أسيتون ، trifluoroacetylacetone .

XIII

الحجب Masking

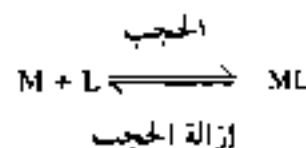
إن استخدام عوامل الحجب masking agents يمنع الأصناف الأخرى ، غير الصنف المراد دراسته ، من المشاركة في التفاعل . وتتضمن عملية الحجب في معظم الحالات ، إضافة مركب تناسقي يكون معقداً مع الصنف المتداخل فقط . ومؤدى ذلك إلى إنقاص تركيز الأيون المتداخل إلى الحد الذي يفقد عنده القدرة على القيام بتفاعلاته العادية . وهكذا ، فلا ضرورة لعملية الفصل المسبقة اللازمة للتخلص من أثر الأصناف المتداخلة ، عندما يُضاف عامل الحجب المناسب .

والميزة الرئيسية في عملية الحجب كوسيلة للتخلص من التداخلات هي بساطتها ، فمن الممكن ، غالباً ، التقليل أو التخلص نهائياً من تأثير تداخل الأيونات المختلفة ، بإضافة كمية فائضة من عامل الحجب . وهذا ، قلن يكون هناك استهلاك مفرط للوقت ، ولا ضرورة لاستخدام أدوات أو طرق معالجة خاصة .

ويظهر أن المأخذ الوحيد على تطبيق طريقة الحجب ، هو منيئها لأن نكون قنأ ، أو إحدى طرق التحرية والحفظ . فمع أن معظم عوامل الحجب هي عوامل تعقد (complexing agents) ، إلا أن بيانات ثوابت التكون ما زالت غير كافية ، وذلك للتقليل من الحسابات الخاصة بتأثير الحجب .

إزالة الحجب (الإظهار) Demasking

تعد عملية إزالة الحجب عكس عملية الحجب نفسها ، وهكذا فيمكن تمثيل المعادلة التالية :



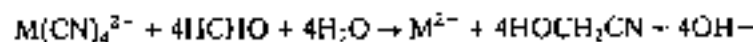
والأساس في إزالة الحجب هو تحرير المادة المتداخلة ، التي حُجبت ، حتى يمكن إرجاعها في المحلول ودراستها وتحليلها .

وهناك طريقتان لإزالة الحجب هما : (١) تغيير تركيز أيون الهيدروجين بشكل كبير ، (٢) تكوين معقد جديد ، أو مركب آخر غير متآين ، الذي بدوره يكون أكثر استقراراً من المعقد الأصلي .

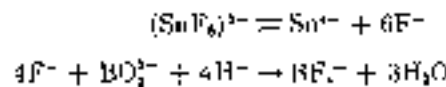
ونعد عملية تحرير الأيونات الفلزية التي حُجبت بأيون السيانيد مثلاً على النوع الأول . فمعظم أيونات الفلزات الثنائية تُكوّن مع أيون السيانيد معقدات مستقرة نسبياً ، وإذا أُضيف لها حامض معدني قوي فإن المعقد سينتظم لصالح تكوين سيانيد الهيدروجين .

تتوافر كذلك أمثلة أخرى يمكن أن يُستخدم فيها مبدأ الزيادة في قيمة pH لإزالة الحجب ، فتتحلل مثلاً معقدات كل من أكسالات $Al-O$ و $Zr-F$ و $Fe-SCN$ إذا حُوّلت محاليلها إلى قاعدية ، ثم يُرشّح راسب أكسيد الفلز المائي المتكوّن ، وبذلك يُزاح عامل الحجب ، وتذاب بعد ذلك أملاح الهيدروكسيد ناتبة .

ومن أمثلة النوع الثاني ما يلي : تحطّم معقدات السيانيد بإضافة فورمالدهيد حسب المعادلة التالية :



كذلك يمكن تحرير الفلز من معقدات الفلور بإضافة أملاح البورات كما يلي :



هناك أيضاً طريقة ثالثة يمكن تطبيقها لإزالة الحجب وذلك بالتحطّم الكيميائي chemical destruction ، ويلزم لنجاح هذه الطريقة أن تتوافر ظروف معادلة للتفاعل حتى لا تُفقد الاصناف المحبوبة أو يتغير تركيبها .

وعموماً ، فإن للحجب منافع ذات قيمة كبيرة في أي نوع من القياسات التي تُجرى في المحاليل . وتبعاً لذلك ، فإن الحجب يعزّز ويسّط كثيراً من مجالات التحليل الكيميائي (مثل طرق كل من : القياس الوزني gravimetry ، التأكسد والاختزال ، تكوّن الكتلّات ، القياس الكهربائي electrometric ، القياس الطيفي الضوئي) وذلك لأنه لم يعد هناك ضرورة لعمليات الفصل ، قبل التحليل الكيميائي .

Titrimetric methods

طرق المعايرة

من الممكن استخدام العديد من المتصلات كمواضع معايرة في التحاليل الكميّة . وربما يعادل هذا النوع من التطبيقات في الأهمية ، تلك التي تُستخدم فيها المتصلات في طرق التحاليل الطيفية الضوئية . ولذلك فستعالج هذه المعايرات كموضوع مستقل .

تُصِفُ هذه المعايير بتكوّن معقد ذائب في الماء غير متفكك andissociated ، ويتفق تركيبه مع الحسابات الكيميائية (stoichiometric complex) ، وذلك عند إضافة المادة المعايرة إلى محلول عينه الاختبار . وتُشكل 'الأساليب التقنية' المستخدمة لأجراء هذه المعايرة في المختبر ، نماذج من طرق المعايرات الحجمية ، ومن الممكن تلخيص المبادئ الأساسية لهذه المعايرة كما يلي :

(١) اختيار معاير كالأية مناسب ؛ (٢) اختيار الظروف المناسبة للتجربة التي تُعطي أفضل معايرة ممكنة (ويتضمن ذلك ضبط قيمة pH أثناء المعايرة ووجود متصلات متافسة) ؛ (٣) اختيار طريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة .

ومن الجدير بالذكر ، أن معايير تكوّن المعقدات تجمع بين مزايا ومحددات كل من طرق تكوّن المعقدات وطرق المعايرة . فمثلاً ، مع أن ناتج التفاعل (المعقد التكوّن) يكون مادة غير متفككة إلا أنه لا يعاني من أخطاء الترسيب المصاحب ، كما في معايرات الترسيب ، وحيث أن عامل تكوّن المعقد يتناسق مع أيونات فلزية معينة فقط ، فهذه الطريقة إذن ، توفر قُدراً كبيراً من الانتقائية . كذلك ، فإن حسابات الكميات لهذه التفاعلات ليست دائماً معقدة بوضوح ، كما هو الحال في معايرات التأكسد ، والاختزال ، والتعادل ، والترسيب . وإذا كان عامل تكوّن المعقد المعاير ، مركب عضوي ، فيجب الانتباه إلى مدى ذائبته . وسيظهر العديد من مزايا هذه المعايرات وتوحي قصورها ، بوضوح أكثر عند مناقشة المواضيع القادمة .

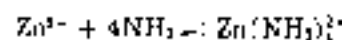
Titrants

المعايرات

تُكوّن معظم المتصلات أحادية التسنن سلسلة من المعقدات وذلك على شكل خطوات ، بحيث تتضمن كل خطوة ثابت تكوّن خاص بها . ومن المعتاد أن تكون قيم هذه الثوابت صغيرة ، ومتقاربة جداً بعضها من بعض ، ولذلك فإن تفاعل المعايرة لا يتضمن حسابات كمية معقدة بوضوح وحيث أنه لا يتكوّن معقد واحد يتفق مع حسابات الكميات ، فإن نقطة التكافؤ لا تلاحظ بسهولة .

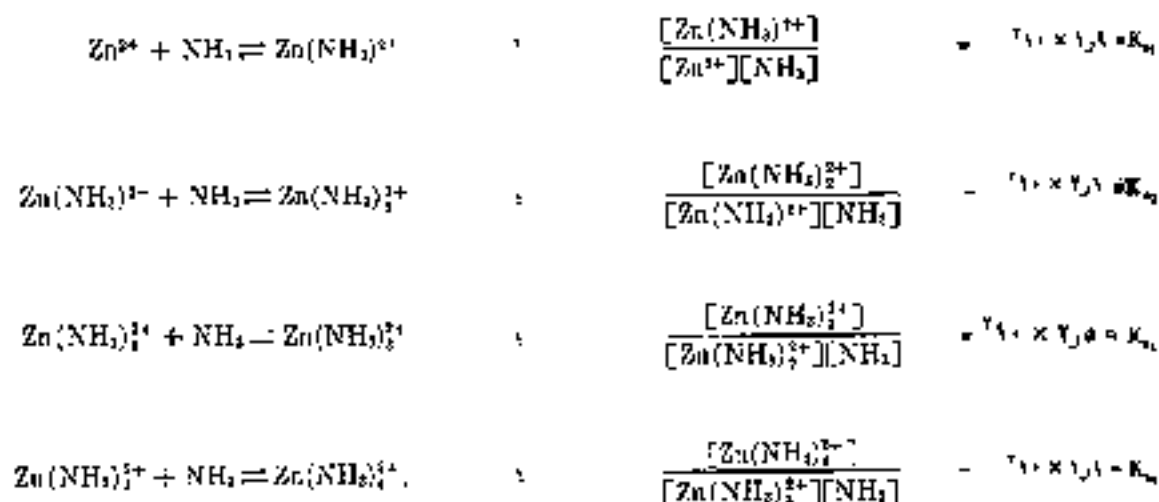
فمن الممكن مثلاً ، اقتراح الأمونيا كمادة معايرة لتحديد الخارصين (II) وذلك وفقاً للتفاعل التالي :

(١٥ - ١٢)



* تشير معايرت تكوّن المعقدات إلى تلك التي يُستخدم فيها أي نوع من المتصلات كمادة معايرة ؛ في حين أن 'معايرت تكوّن الكلاويّات' Chelometric duration تشير إلى استخدام عامل تكوّن الكلاويّ كمادة معايرة

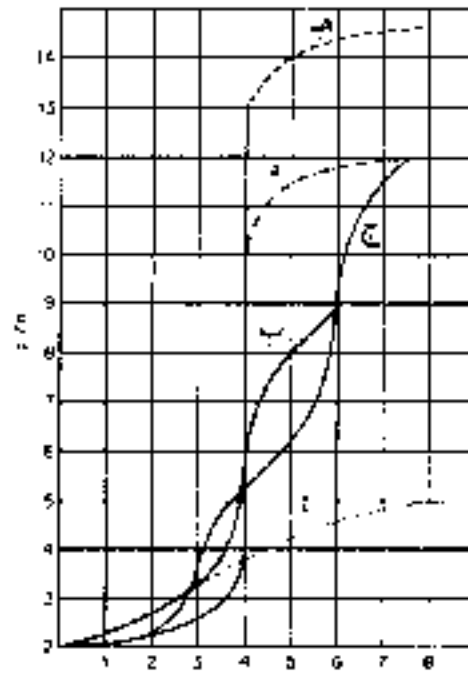
ومع هذا ، فإن التفاعل (١٥ - ١٢) لا يُمثِّل حقيقة ما يحدث في المحلول ، ذلك لأن تَكَوُّن معقدات خارصين - أمونيا يتم بالتدريج حسب الخطوات التالية :



وبذلك فإن ثابت التَكَوُّن للتفاعل (١٥ - ١٢) سَيُعبَّر عنه بالمعادلة :

$$2.1 \times 10^4 \times 1.0 \times 10^4 \times 2.1 \times 10^3 \times 2.1 \times 10^3 = K_4$$

ويبدو أن مخلوطاً من NH_3 و Zn^{2+} بنسبة مولية ٤ : ١ سَيُحَيِّدُ تكوين النواتج إلى حد بعيد . وإذا أُخذت في الاعتبار الخطوات التي يتكوَّن بها المعقد ، فإن الحسابات على أساس أن أربعة مولات NH_3 تتحد مع مول واحد من Zn ، تُوضِّح أن أيون الخارصين موجود في المحلول على خمس صور : Zn^{2+} ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، وأن تراكيز هذه النُصُور تزداد حسب الترتيب المبين . هذا ولا يكون مثلاً تركيز $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ تماماً ضعفي تركيز $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$. وعليه فإن نقطة التكافؤ لا يمكن أن تُلاحظ عند أي من النسب المولية ١ : ١ ، ١ : ٢ ، ١ : ٣ ، ١ : ٤ [أمونيا - خارصين (II)] . وإذا نُتت متابعة التغيُّر في تركيز Zn^{2+} عند أي نقطة في منحنى المعايرة (أنظر الشكل ١٥ - ١) هذا ومعظم الأنظمة الأخرى التي يُستخدَم فيها عوامل تعقُّد أحادية السن كـ معايرات تعاد من المشكلة نفسها كما في حالة الخارصين . وبالإضافة إلى ذلك فهناك العديد من عوامل التعقُّد أحادية السن التي تتنافس مع الأيونات الفلزية على سرعات بطيئة جداً تُعتبر مفيدة في طرق القياس الحجمية .



الشكل (١٥ - ١) : منحنيات معايرة خاصة بمعايرة الحارصين مع متعددات الأمين المعايير : (أ) أمونيا ؛ (ب) إيثلين ثنائي أمين ؛ (جـ) ثنائي إيثلين ثلاثي أمين ؛ (د) ثلاثي إيثلين رباعي أمين ؛ (هـ) ثلاثي أمين ثلاثي إيثلين أمين [مأخوذة عن : G. Schwarzenbach, Analyst, 80, 713, (1955)]

ومع أن المتصلات العضوية متعددة التشنن تُكوّن معقدات أكثر استقراراً من المتصلات أحادية التشنن ، إلا أن استخدامها كمعايير ظل محدوداً جداً ، وذلك لعاملين : (١) مع أن تفاعلاتها تكون في معظم الحالات سريعة ، إلا أن هذه السرعات لا تزال غير ملائمة لأساليب المعايرة المباشرة .

(٢) لا يزال المتعدّد يتكوّن بشكل تدريجي حتى يكتمل تناسق الأيون الفلزي . وعموماً ، فإن الغروقي في الاستقرار بين الخطوات المنفردة تكون في هذه الحالات أكبر منها في حالة المتصلات أحادية التشنن ، ولكن لا يزال هناك صعوبة في تحديد نسبة مولية مضبوطة للتفاعل كما هو متوقع .

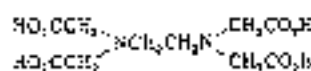
وفي أواسط الأربعينات ، ثم اقترح أحماض أمينية متعددة الكربوكسيل polyamino carboxylic acids ، ومركبات متعددة الأمين polyamines كمتشكّلات كمعايير مقبلة . وعموماً ، فإن عوامل تكوّن الكلاينات المذكورة تعدّ فريدة في كونها تقي بنوع الخواص المطلوبة للمعايير الناتجة .

Polyaminocarboxylic Acids

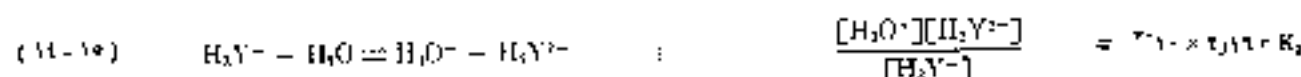
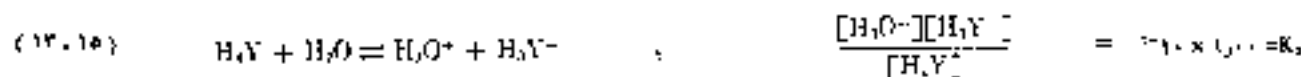
الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل

تُجمّع الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل بين خواص التناسق التي توفرها ذرة النيتروجين القاعدية وتلك التي توفرها مجموعة الكربوكسيل فتُظهر المجموعة الأولى (ذرة النيتروجين القاعدية) قابلية قوية للتناسق مع أي من Co ، Cd ، Zn ، Cu ، Ni والأيونات الفلزية الأخرى التي تُكوّن معقدات مع الأمونيا . وتُظهر المجموعة الثانية (مجموعة الكربوكسيل مثل أيون الاسيتات) قابلية للتناسق مع كل الأيونات الفلزية تقريباً . ومن الجدير بالذكر أن الأمونيا منفردة أو مجموعة الكربوكسيل منفردة تُكوّن معقدات ضعيفة ، ومن ناحية أخرى ، فإذا وجدت المجموعتان متباعدتين بشكل مناسب في جزيء واحد بحيث يعمل هذا الجزيء كمتصلة متعددة التشنن ، تناسق مع الأيونات الفلزية من خلال

ذرات النيتروجين وذرات الأكسجين الكربوكسيلية ، فإن ذلك يؤدي إلى زيادة ملحوظة في استقرار معقداتها وعلاوة على ذلك ، فإن تعدّد مواضع التناسق من خلال ذرات النيتروجين والأكسجين ، وتكوين حلقات خماسية ستؤدي إلى زيادة تأثير الكلاية ، وبالتالي إلى تحسين مدى استقرار المعقد . ولقد تمّ إحراز مثل هذا التركيب باستبدال مجموعات الأسيتات بذرات الهيدروجين في الأمونيا ، وذلك من خلال طريقة تحضير مناسبة ، ولقد أدت الأبحاث المتعلقة بهذا النوع من الكواشف إلى تحضير حامض إيثيلين ثنائي أمين - N ، N' ، N' ، N' ، رباعي أسيتيك ، الذي سيشار بالأحرف EDTA* ، XIV .



XIV



وبين الجدول ١٥ - ٤ قائمة بقيم ثوابت الاستقرار لمجموعة من معقدات ١ : ١ ، خارصين : حامض أميني كربوكسيلي . وتجدر الإشارة إلى أن تأثير الكلاية يزداد بسرعة مع زيادة عدد مواضع التناسق في المتصلة ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة كبيرة في الاستقرار . وتكون تفاعلات الخارصين مع كل من عاملي التعقد ، حامض نيترينو ثلاثي أسيتيك ، NTA ، و EDTA ، سريعة ، والمعقدات الناتجة مستقرة جداً ، والنسبة المولية للمعقدات ١ : ١ ، خارصين : متصلة . هذا وقد أفرجت ثوابت الاستقرار للمعقدات المتكونة بين هاتين المتصلتين والأيونات الفلزية الأخرى في الملحق رقم V .

تُسمى مادة EDTA أيضاً ، حامض (إيثيلين ثنائي يتريلو) رباعي أسيتيك ، وهي متوفرة تحت أسماء عديدة . ومن هذه الأسماء : بيرمين (Versene) ، كومبلكسون-III (Complexone-III) ، نولابون (Nalabon) ، ميكومترين (Secovesrene) ، توبود B (Tribuc B) ، يدرمان III (Idran-III) وما إلى جزئية EDTA يمتلك أربع ذرات هيدروجين قابلة للاستبدال ، سيشار له بالصورة المختصرة H₄Y . وسيستخدم في هذا الكتاب ، المختصر H₄Y أو الصور الأيونية الأخرى (H₃Y⁻ ، H₂Y²⁻ ، HY³⁻ ، Y⁴⁻) وذلك لتدور حول محور EDTA المختلفة في المحلول . ومن ناحية أخرى فإن الأحرف EDTA مستخدم شائع على وجود المتصلة في المحلول ، وسنحدد صيغتها بطرق التجريب (نقتل في الغالب ، الصورة H₃Y⁻)

الجدول ١٥ - ٤ : لو (ثوابت الاستقرار) لمعقدات ١ : ١ ، خارصين : متصلة .

المتصلة	الصيغة الجزيئية	لو K ^{٢٥}
أمونيا	NH ₃	٢,٢٨
حامض أمينواسيتيك (جلاليسين) ^(١)	NH ₂ CH ₂ CO ₂ H	٥,٣٣
حامض إمينوثنائي أسيتيك ^(ب)	NH ₂ (CH ₂ CO ₂ H) ₂	٧,٠٣
حامض نيتريلوثلاني أسيتيك (NTA) ^(ج)	N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	١٠,٤٥
حامض إثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتيك (EDTA) ^(د)	CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂ CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	١٦,٥

ومع أن NTA يعد مناسباً كمادة معايرة ، إلا أن الكاشف الأكثر استعمالاً هو EDTA . وقد أمكن استنباط طرق معايرة مباشرة وغير مباشرة باستخدام كاشف EDTA ، وذلك لتحسين كل الأيونات الفلزية تقريباً بالإضافة إلى كثير من الأنيونات .

هذا ، وقد تعددت استعمالات EDTA في التحاليل الكيميائية وذلك للأسباب التالية :

١ - تكون EDTA مع الأيونات الفلزية معقدات ممتازة بكونها مستقرة ، وذاتية ، والنسبة المولية لمكوناتها ١ : ١ (أيون فلزي : EDTA) .

٢ - يمكن أن تتوافر درجة من الانتقائية في معقدات EDTA مع الأيونات الفلزية ، وذلك من خلال الفروق بين ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات ، وإمكانية ضبط قيم pH ، لمعالجتها . هذا ويمكن تصنيف الأيونات الفلزية إلى ثلاث مجموعات ، تبعاً لثوابت تكوينها . ويظهر هذا التصنيف في الجدول ٢٠ - ٥ . وعموماً ، فإن فلزات المجموعة I تُعائير في ظروف قاعدية pH من ٨ حتى ١١ ، وفلزات المجموعة II تُعائير في ظروف حامضية إلى قاعدية قليلاً PH

$$(A) \quad pK_{a1} = ٢,٣٥ = pK_{a2} (H_2A^+) \quad ٩,٧٨ = pK_{a3} (HA)$$

$$(ب) \quad pK_{a1} = ٢,٧٣ = pK_{a2} \quad ٩,٤٦ = pK_{a3}$$

$$(ج) \quad pK_{a1} = ١,٩٧ = pK_{a2} \quad ٢,٥٧ = pK_{a3} \quad ٩,٨١ = pK_{a4}$$

$$(د) \quad pK_{a1} = ٢,٠٠ = pK_{a2} \quad ٢,٦٧ = pK_{a3} \quad ٦,١٦ = pK_{a4} \quad ١٠,٢٦ = pK_{a5}$$

(هـ) القيم الخاصة بالأيونات الفلزية الأخرى مُدرّجة في الملحق رقم ٧ .

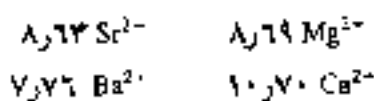
[هذه القيم مأخوذة عن :

J.Bjerrum, G. Schwarzenbach, and: L.G.Sillen, Stability Constants: Organic Ligands, Part 1, The Chemical Society, Burlington House, London, 1957).]

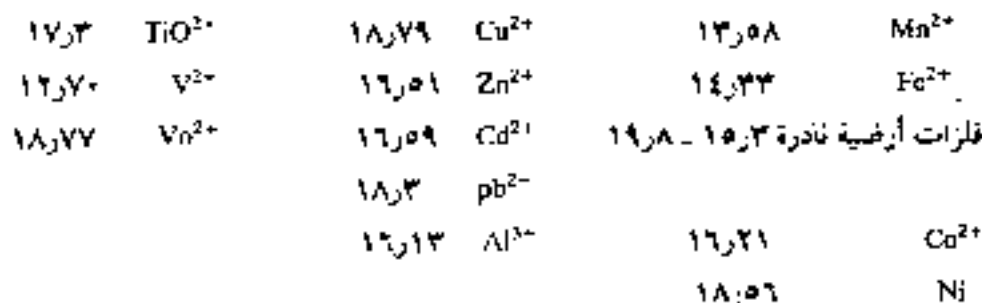
(من ٤ حتى ٧) ، وفلزات المجموعة III تُعاير في ظروف حامضية (pH من ١ حتى ٤) . (وتعتمد قيمة pH الفعلية للمعايرة على نوع الأيون الفلزي) . وعلاوة على ما ذُكر فإن فلزات المجموعة III يمكن أن تُعاير بوجود فلزات المجموعة II أو المجموعة I وذلك عند pH منخفضة . أما فلزات المجموعة II فيمكن أن تُعاير على مدى pH المخصص لها بوجود فلزات المجموعة II ولكن ليس بوجود فلزات المجموعة III. والمعايرة في وسط قيمة pH له في المدى ٧-٤ شُعطي مجموع ما يحتويه المحلول من عناصر المجموعتين II و III . وإذا نُتت المعايرة عند قيم pH أعلى من السابقة (٨-١١) فإن فلزات المجموعات الثلاث ستعاير معاً . وهكذا فإن فلزات المجموعة I لا يمكن أن تُعاير بوجود فلزات المجموعة II أو فلزات المجموعة III ، عن طريق التحكم بقيمة pH للمحلول . ولقد افترض فيها سبق أن الأيونات الفلزية تبقى موجودة في المحلول عند قيم pH المقترحة . ولكن من الناحية العملية ، تنمياً معظم الأيونات الفلزية عند قيم pH معينة إلا إذا عُدلت ظروف التجربة لمنع هذا التسيؤ .

الجدول ١٥ - ٥ : نصيغ الأيونات الفلزية في معايرات EDTA طبقاً لقيم لو (ثوابت الاستقرار) .

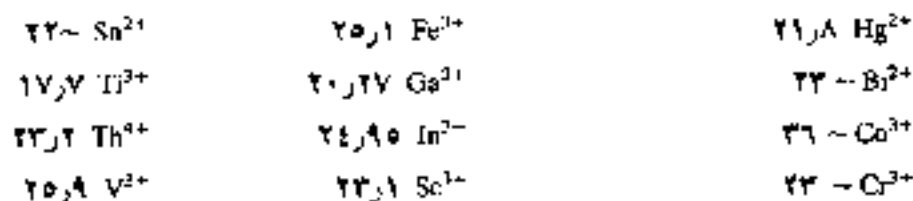
المجموعة I



المجموعة II



المجموعة III



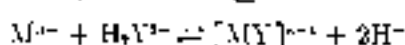
• انظر الملحق رقم ٧

٣ - بعد ملح EDTA ثنائي الصوديوم ثنائي مائي مادة قياسية أولية مقبولة . ولا يُستخدم إخماض الحر أو ملح أحادي الصوديوم لمادة EDTA لغرض تحضير المحاليل القياسية ، وذلك لأنها غير قابلة للذوبان في الماء ، بينما ملح ثنائي الصوديوم يذوب في الماء بسهولة . ونكون قيمة PH لحلول الملح ثنائي الصوديوم ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) في الماء حوالي ٤-٥ . ويُوصى عادة باستخدام أواني بلاستيكية بدلاً من الأواني الزجاجية لحفظ محاليل $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ، وذلك خوفاً من وشح leaching الأيونات الفلزية من الزجاج إلى هذه المحاليل .

- ٤ - جميع معقدات الفلزات - EDTA تكون ذاتية في الماء ، ويتكوّن معظمها بسهولة .
- ٥ - سهولة الكشف عن غطّة التكافؤ في المعايرات التي تُستخدم فيها EDTA وذلك بالطرق الكيميائية والآلية
- ٦ - ثلاث هذه المعايرة تعين الفلزات بتركيز في المدى نصف الميكروني و الماكروني .

هذا ، ويمثّل تفاعل $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ مع الأيون الفلزي ، وكذلك تعبير ثابت التكوّن للمعقد الناتج ، كما يلي :

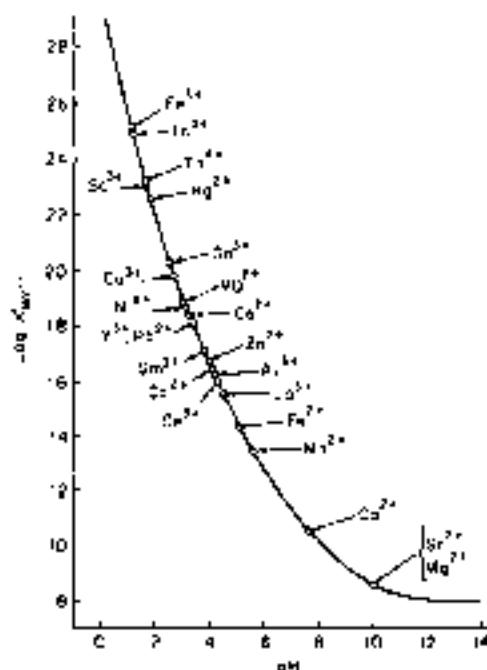
(١٧-١٥)



(١٨-١٥)

$$\frac{[\text{MY}]^{n-2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] [\text{M}^{n+}]} = K_{\text{f}}$$

وحيث أن هذا التفاعل (وبالتالي المعايرة) سيكون حساساً جداً لتغيّرات pH ، فإن جميع المعايرات التي تُستخدم فيها EDTA كمادة معايرة يجب أن تتضمن محلولاً منظّماً بدرجة كافية ، وذلك لتنظيم تركيز أيونات الهيدروجين التي تنتج أثناء المعايرة . هذا ، وسيؤثر على المعايرة أيضاً ، كل من تبيد الأيون الفلزي ، وتناقصه مع منصات أخرى في المحلول (انظر الفصل السادس عشر لتفاصيل أكثر عن هذه التأثيرات) . وبعد أخذ هذه التأثيرات في الاعتبار يمكن الرجوع إلى الشكل ١٥ - ٢ الذي يبيّن أقل قيمة للرقم الهيدروجيني التي يمكن عندها إجراء معايرة للأيونات الفلزية مع EDTA بشكل فعال .



الشكل ١٥ - ٢ : قيم pH الصغرى اللازمة لأجراء معايرات ناجحة لعدد من الأيونات الفلزية مع EDTA .

[مأخوذة عن : C. N. Reilly and R. W. Schmid, Anal. Chem., 30,947, (1958)]

تعد المتصلات متعددة الأمين ، أحد أصناف العوامل الكَلَابَةِ التي تُشتق باستبدال المجموعة $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ بذرات هيدروجين في NH_3 أو RNH_2 ويمكن بهذه الطريقة الحصول على كل من متعددات الأمين ثلاثية الاستبدال tertiary substituted polyamines ، ومتعددات الأمين مستقيمة السلسلة straight chain polyamines ؛ ويمكن ذكر المثالين التاليين على هذين النوعين : ٥.٨.٨.٨ ثلاثي أمينو إيثيل أمين (8,8',8''-triaminoethylamine) ، $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ وثلاثي إيثيلين رباعي أمين (triethylenetetramine) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ على التوالي

إن أبسط مركبات هذه المجموعة هي الأمونيا نفسها . وبعد تحوير جزئي الأمونيا إلى أحد متعددات الأمين ، كما ذُكر ، يُصبح تأثير الكَلَابَةِ هو العامل الذي يقرر مدى استخدام هذه الكواشف لمعايير . ويرز هذا التأثير في الشكل ١٥ - ١ ، حيث يظهر فيه منحنيات معايرة لعدة أيونات فلزية مع أمينات مختلفة . وقد أُدرج في الجدول ١٥ - ١ ، ثوابت تكون معقدات الخارصين مع متعددات الأمين المبينة في الشكل ١٥ - ١ ، بالإضافة إلى معقدات كل من Ni(II) ، Cu(II) أيضاً .

هذا ، ولا تعد الأمونيا معياراً نافعاً لعدم ظهور نقطة تكافؤ حقيقية محددة على منحني معايرتها كما هو موضح بالشكل ١٥ - ١ . وتكون كل من إيثيلين ثنائي أمين ، وثلاثي إيثيلين ثلاثي أمين معقدات بنسبة مولية ١ : ٢ ، خارصين : متصلة ، ومع أن تأثير الكَلَابَةِ له دور جزئي هنا ، إلا أن أياً من هذين الكاشفين لا يعد معياراً مناسباً ، وذلك للتحقيدات في خطوتي التناسق . ويظهر تأثير الكَلَابَةِ بشكل واضح في كل من ثلاثي إيثيلين رباعي أمين ، وثلاثي أمينو ثلاثي إيثيل أمين . وكذلك في رباعي إيثيل خماسي أمين الذي لم يظهر في الشكل ١٥ - ١ . وتمتاز هذه المعايير بأنها تكون معقدات بنسبة مولية محددة وهي ١ : ١ (خارصين : متصلة) ، وبسهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرتها ، ولهذا فهي معايير مفيدة .

وتعمل المتصلات متعددة الأمين كعوامل تعقد ممتازة مثل EDTA ، ولكنها في الوقت نفسه لا تعد معايير شاملة لأنها لا تكون معقدات مستقرة إلا مع الأيونات الفلزية التي تتناسق عادة مع NH_3 . والمركبين الشائعي الاستعمال ، كمعايير ضمن مجموعة متعددات الأمين ، هما : ثلاثي إيثيلين رباعي أمين (تراين trien) ، ورباعي إيثيلين خماسي أمين (تترين tetren) ، ولقد أُدرجت ثوابت الاستقرار لعقداتها الفلزية في الملحق رقم ٧ .

وعموماً ، فإن أنواع تراين وتترين المتوفرة تجارياً ، وهي كواشف سائلة ، من الأصناف الصناعية technical grade ، وبالتالي ستحتوي معها الأمينات الأقل درجة lower amines كشوائب . وتتفقد هذه المركبات ، بتلوثها على شكل أملاح الكبريتات من محلول حامض الكبريتيك . ومن الممكن تلوثها وتفتتها على شكل أملاح النيترات إذا كان أيون الكبريتات سيئداً في النعائية . وتمتاز محاليل هذه الأملاح باستقرار جيد وعليه تُستخدم كمعايير عادة .

الظروف العملية للمعايرة Experimental Conditions

تكون تراكيز محاليل EDTA المعايرة عادة في المدى ٠.٠١ - ٠.٠٥ م . وحيث أن طرق الكشف عن نقطة النهاية (باستخدام دليل فلز - لوني metallochromic indicator) هذه المعايرت حساسة جداً ، فيمكن بذلك إجراء معايرت على تراكيز في المدى نصف الميكروني أو الماكروني بسهولة .

الجدول ١٥٦ : قيم لو (ثوابت الاستقرار) لعدد من معقدات أمينات الفلزات^(١)

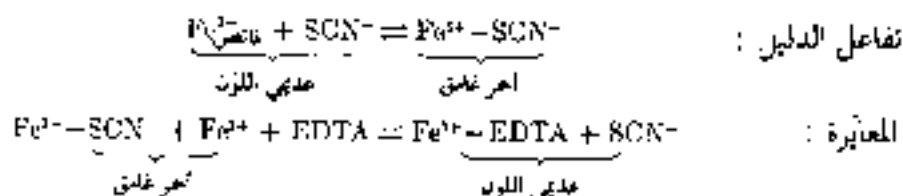
المعدن	الشكل	الصيغة الكيميائية		على التقدرة
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	NH_3	Ammonia	أمونيا
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$HN(CH_3)CH_2NH_2$	Dibutylamine	١ - إيثيل ثنائي أمين
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$	1,3-Bis(2-amino)propane	٢ - ثنائي إيثيل أمين بروتان
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	Doubly butylamine	٤ - ثنائي إيثيل ثنائي أمين
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	1,5-Bis(2-amino)pentane	٥ - ١ - ثنائي إيثيل أمين بروتان
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$HN(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	Tetraethylammonium (Tetra)	٦ - ثنائي إيثيل رباعي أمين (تترا)
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$CH_3CH_2NH_2$ $N-(CH_3CH_2NH_2)$ $CH_3CH_2NH_2$	$Pr, Et, Me, Triammonioethyl-saline$	٧ - ٥ - ثنائي إيثيل - ثلاثي إيثيل - رباعي إيثيل أمين
$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$HN(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	Tetraethylammonium (Tetra)	٨ - رباعي إيثيل رباعي أمين (تترا)

(أ) ظروف التجربة : القياسات عند ٢٠ م^٢ ، وتركيز الأيون الفلزي ١٠ ج.ج . [أخذت هذه البيانات جزئياً من المرجع : (G.Schwarzenbach, Analyst, 80, 713, (1955) . (ب) ثوابت الحمضية : pK_{a1} (١) ، pK_{a2} (٢) ، pK_{a3} (٣) ، pK_{a4} (٤) ، pK_{a5} (٥) ، pK_{a6} (٦) ، pK_{a7} (٧) ، pK_{a8} (٨) ، pK_{a9} (٩) ، pK_{a10} (١٠) ، pK_{a11} (١١) ، pK_{a12} (١٢) ، pK_{a13} (١٣) ، pK_{a14} (١٤) ، pK_{a15} (١٥) ، pK_{a16} (١٦) ، pK_{a17} (١٧) ، pK_{a18} (١٨) ، pK_{a19} (١٩) ، pK_{a20} (٢٠) ، pK_{a21} (٢١) ، pK_{a22} (٢٢) ، pK_{a23} (٢٣) ، pK_{a24} (٢٤) ، pK_{a25} (٢٥) ، pK_{a26} (٢٦) ، pK_{a27} (٢٧) ، pK_{a28} (٢٨) ، pK_{a29} (٢٩) ، pK_{a30} (٣٠) ، pK_{a31} (٣١) ، pK_{a32} (٣٢) ، pK_{a33} (٣٣) ، pK_{a34} (٣٤) ، pK_{a35} (٣٥) ، pK_{a36} (٣٦) ، pK_{a37} (٣٧) ، pK_{a38} (٣٨) ، pK_{a39} (٣٩) ، pK_{a40} (٤٠) ، pK_{a41} (٤١) ، pK_{a42} (٤٢) ، pK_{a43} (٤٣) ، pK_{a44} (٤٤) ، pK_{a45} (٤٥) ، pK_{a46} (٤٦) ، pK_{a47} (٤٧) ، pK_{a48} (٤٨) ، pK_{a49} (٤٩) ، pK_{a50} (٥٠) ، pK_{a51} (٥١) ، pK_{a52} (٥٢) ، pK_{a53} (٥٣) ، pK_{a54} (٥٤) ، pK_{a55} (٥٥) ، pK_{a56} (٥٦) ، pK_{a57} (٥٧) ، pK_{a58} (٥٨) ، pK_{a59} (٥٩) ، pK_{a60} (٦٠) ، pK_{a61} (٦١) ، pK_{a62} (٦٢) ، pK_{a63} (٦٣) ، pK_{a64} (٦٤) ، pK_{a65} (٦٥) ، pK_{a66} (٦٦) ، pK_{a67} (٦٧) ، pK_{a68} (٦٨) ، pK_{a69} (٦٩) ، pK_{a70} (٧٠) ، pK_{a71} (٧١) ، pK_{a72} (٧٢) ، pK_{a73} (٧٣) ، pK_{a74} (٧٤) ، pK_{a75} (٧٥) ، pK_{a76} (٧٦) ، pK_{a77} (٧٧) ، pK_{a78} (٧٨) ، pK_{a79} (٧٩) ، pK_{a80} (٨٠) ، pK_{a81} (٨١) ، pK_{a82} (٨٢) ، pK_{a83} (٨٣) ، pK_{a84} (٨٤) ، pK_{a85} (٨٥) ، pK_{a86} (٨٦) ، pK_{a87} (٨٧) ، pK_{a88} (٨٨) ، pK_{a89} (٨٩) ، pK_{a90} (٩٠) ، pK_{a91} (٩١) ، pK_{a92} (٩٢) ، pK_{a93} (٩٣) ، pK_{a94} (٩٤) ، pK_{a95} (٩٥) ، pK_{a96} (٩٦) ، pK_{a97} (٩٧) ، pK_{a98} (٩٨) ، pK_{a99} (٩٩) ، pK_{a100} (١٠٠) ، pK_{a101} (١٠١) ، pK_{a102} (١٠٢) ، pK_{a103} (١٠٣) ، pK_{a104} (١٠٤) ، pK_{a105} (١٠٥) ، pK_{a106} (١٠٦) ، pK_{a107} (١٠٧) ، pK_{a108} (١٠٨) ، pK_{a109} (١٠٩) ، pK_{a110} (١١٠) ، pK_{a111} (١١١) ، pK_{a112} (١١٢) ، pK_{a113} (١١٣) ، pK_{a114} (١١٤) ، pK_{a115} (١١٥) ، pK_{a116} (١١٦) ، pK_{a117} (١١٧) ، pK_{a118} (١١٨) ، pK_{a119} (١١٩) ، pK_{a120} (١٢٠) ، pK_{a121} (١٢١) ، pK_{a122} (١٢٢) ، pK_{a123} (١٢٣) ، pK_{a124} (١٢٤) ، pK_{a125} (١٢٥) ، pK_{a126} (١٢٦) ، pK_{a127} (١٢٧) ، pK_{a128} (١٢٨) ، pK_{a129} (١٢٩) ، pK_{a130} (١٣٠) ، pK_{a131} (١٣١) ، pK_{a132} (١٣٢) ، pK_{a133} (١٣٣) ، pK_{a134} (١٣٤) ، pK_{a135} (١٣٥) ، pK_{a136} (١٣٦) ، pK_{a137} (١٣٧) ، pK_{a138} (١٣٨) ، pK_{a139} (١٣٩) ، pK_{a140} (١٤٠) ، pK_{a141} (١٤١) ، pK_{a142} (١٤٢) ، pK_{a143} (١٤٣) ، pK_{a144} (١٤٤) ، pK_{a145} (١٤٥) ، pK_{a146} (١٤٦) ، pK_{a147} (١٤٧) ، pK_{a148} (١٤٨) ، pK_{a149} (١٤٩) ، pK_{a150} (١٥٠) ، pK_{a151} (١٥١) ، pK_{a152} (١٥٢) ، pK_{a153} (١٥٣) ، pK_{a154} (١٥٤) ، pK_{a155} (١٥٥) ، pK_{a156} (١٥٦) ، pK_{a157} (١٥٧) ، pK_{a158} (١٥٨) ، pK_{a159} (١٥٩) ، pK_{a160} (١٦٠) ، pK_{a161} (١٦١) ، pK_{a162} (١٦٢) ، pK_{a163} (١٦٣) ، pK_{a164} (١٦٤) ، pK_{a165} (١٦٥) ، pK_{a166} (١٦٦) ، pK_{a167} (١٦٧) ، pK_{a168} (١٦٨) ، pK_{a169} (١٦٩) ، pK_{a170} (١٧٠) ، pK_{a171} (١٧١) ، pK_{a172} (١٧٢) ، pK_{a173} (١٧٣) ، pK_{a174} (١٧٤) ، pK_{a175} (١٧٥) ، pK_{a176} (١٧٦) ، pK_{a177} (١٧٧) ، pK_{a178} (١٧٨) ، pK_{a179} (١٧٩) ، pK_{a180} (١٨٠) ، pK_{a181} (١٨١) ، pK_{a182} (١٨٢) ، pK_{a183} (١٨٣) ، pK_{a184} (١٨٤) ، pK_{a185} (١٨٥) ، pK_{a186} (١٨٦) ، pK_{a187} (١٨٧) ، pK_{a188} (١٨٨) ، pK_{a189} (١٨٩) ، pK_{a190} (١٩٠) ، pK_{a191} (١٩١) ، pK_{a192} (١٩٢) ، pK_{a193} (١٩٣) ، pK_{a194} (١٩٤) ، pK_{a195} (١٩٥) ، pK_{a196} (١٩٦) ، pK_{a197} (١٩٧) ، pK_{a198} (١٩٨) ، pK_{a199} (١٩٩) ، pK_{a200} (٢٠٠) ، pK_{a201} (٢٠١) ، pK_{a202} (٢٠٢) ، pK_{a203} (٢٠٣) ، pK_{a204} (٢٠٤) ، pK_{a205} (٢٠٥) ، pK_{a206} (٢٠٦) ، pK_{a207} (٢٠٧) ، pK_{a208} (٢٠٨) ، pK_{a209} (٢٠٩) ، pK_{a210} (٢١٠) ، pK_{a211} (٢١١) ، pK_{a212} (٢١٢) ، pK_{a213} (٢١٣) ، pK_{a214} (٢١٤) ، pK_{a215} (٢١٥) ، pK_{a216} (٢١٦) ، pK_{a217} (٢١٧) ، pK_{a218} (٢١٨) ، pK_{a219} (٢١٩) ، pK_{a220} (٢٢٠) ، pK_{a221} (٢٢١) ، pK_{a222} (٢٢٢) ، pK_{a223} (٢٢٣) ، pK_{a224} (٢٢٤) ، pK_{a225} (٢٢٥) ، pK_{a226} (٢٢٦) ، pK_{a227} (٢٢٧) ، pK_{a228} (٢٢٨) ، pK_{a229} (٢٢٩) ، pK_{a230} (٢٣٠) ، pK_{a231} (٢٣١) ، pK_{a232} (٢٣٢) ، pK_{a233} (٢٣٣) ، pK_{a234} (٢٣٤) ، pK_{a235} (٢٣٥) ، pK_{a236} (٢٣٦) ، pK_{a237} (٢٣٧) ، pK_{a238} (٢٣٨) ، pK_{a239} (٢٣٩) ، pK_{a240} (٢٤٠) ، pK_{a241} (٢٤١) ، pK_{a242} (٢٤٢) ، pK_{a243} (٢٤٣) ، pK_{a244} (٢٤٤) ، pK_{a245} (٢٤٥) ، pK_{a246} (٢٤٦) ، pK_{a247} (٢٤٧) ، pK_{a248} (٢٤٨) ، pK_{a249} (٢٤٩) ، pK_{a250} (٢٥٠) ، pK_{a251} (٢٥١) ، pK_{a252} (٢٥٢) ، pK_{a253} (٢٥٣) ، pK_{a254} (٢٥٤) ، pK_{a255} (٢٥٥) ، pK_{a256} (٢٥٦) ، pK_{a257} (٢٥٧) ، pK_{a258} (٢٥٨) ، pK_{a259} (٢٥٩) ، pK_{a260} (٢٦٠) ، pK_{a261} (٢٦١) ، pK_{a262} (٢٦٢) ، pK_{a263} (٢٦٣) ، pK_{a264} (٢٦٤) ، pK_{a265} (٢٦٥) ، pK_{a266} (٢٦٦) ، pK_{a267} (٢٦٧) ، pK_{a268} (٢٦٨) ، pK_{a269} (٢٦٩) ، pK_{a270} (٢٧٠) ، pK_{a271} (٢٧١) ، pK_{a272} (٢٧٢) ، pK_{a273} (٢٧٣) ، pK_{a274} (٢٧٤) ، pK_{a275} (٢٧٥) ، pK_{a276} (٢٧٦) ، pK_{a277} (٢٧٧) ، pK_{a278} (٢٧٨) ، pK_{a279} (٢٧٩) ، pK_{a280} (٢٨٠) ، pK_{a281} (٢٨١) ، pK_{a282} (٢٨٢) ، pK_{a283} (٢٨٣) ، pK_{a284} (٢٨٤) ، pK_{a285} (٢٨٥) ، pK_{a286} (٢٨٦) ، pK_{a287} (٢٨٧) ، pK_{a288} (٢٨٨) ، pK_{a289} (٢٨٩) ، pK_{a290} (٢٩٠) ، pK_{a291} (٢٩١) ، pK_{a292} (٢٩٢) ، pK_{a293} (٢٩٣) ، pK_{a294} (٢٩٤) ، pK_{a295} (٢٩٥) ، pK_{a296} (٢٩٦) ، pK_{a297} (٢٩٧) ، pK_{a298} (٢٩٨) ، pK_{a299} (٢٩٩) ، pK_{a300} (٣٠٠) ، pK_{a301} (٣٠١) ، pK_{a302} (٣٠٢) ، pK_{a303} (٣٠٣) ، pK_{a304} (٣٠٤) ، pK_{a305} (٣٠٥) ، pK_{a306} (٣٠٦) ، pK_{a307} (٣٠٧) ، pK_{a308} (٣٠٨) ، pK_{a309} (٣٠٩) ، pK_{a310} (٣١٠) ، pK_{a311} (٣١١) ، pK_{a312} (٣١٢) ، pK_{a313} (٣١٣) ، pK_{a314} (٣١٤) ، pK_{a315} (٣١٥) ، pK_{a316} (٣١٦) ، pK_{a317} (٣١٧) ، pK_{a318} (٣١٨) ، pK_{a319} (٣١٩) ، pK_{a320} (٣٢٠) ، pK_{a321} (٣٢١) ، pK_{a322} (٣٢٢) ، pK_{a323} (٣٢٣) ، pK_{a324} (٣٢٤) ، pK_{a325} (٣٢٥) ، pK_{a326} (٣٢٦) ، pK_{a327} (٣٢٧) ، pK_{a328} (٣٢٨) ، pK_{a329} (٣٢٩) ، pK_{a330} (٣٣٠) ، pK_{a331} (٣٣١) ، pK_{a332} (٣٣٢) ، pK_{a333} (٣٣٣) ، pK_{a334} (٣٣٤) ، pK_{a335} (٣٣٥) ، pK_{a336} (٣٣٦) ، pK_{a337} (٣٣٧) ، pK_{a338} (٣٣٨) ، pK_{a339} (٣٣٩) ، pK_{a340} (٣٤٠) ، pK_{a341} (٣٤١) ، pK_{a342} (٣٤٢) ، pK_{a343} (٣٤٣) ، pK_{a344} (٣٤٤) ، pK_{a345} (٣٤٥) ، pK_{a346} (٣٤٦) ، pK_{a347} (٣٤٧) ، pK_{a348} (٣٤٨) ، pK_{a349} (٣٤٩) ، pK_{a350} (٣٥٠) ، pK_{a351} (٣٥١) ، pK_{a352} (٣٥٢) ، pK_{a353} (٣٥٣) ، pK_{a354} (٣٥٤) ، pK_{a355} (٣٥٥) ، pK_{a356} (٣٥٦) ، pK_{a357} (٣٥٧) ، pK_{a358} (٣٥٨) ، pK_{a359} (٣٥٩) ، pK_{a360} (٣٦٠) ، pK_{a361} (٣٦١) ، pK_{a362} (٣٦٢) ، pK_{a363} (٣٦٣) ، pK_{a364} (٣٦٤) ، pK_{a365} (٣٦٥) ، pK_{a366} (٣٦٦) ، pK_{a367} (٣٦٧) ، pK_{a368} (٣٦٨) ، pK_{a369} (٣٦٩) ، pK_{a370} (٣٧٠) ، pK_{a371} (٣٧١) ، pK_{a372} (٣٧٢) ، pK_{a373} (٣٧٣) ، pK_{a374} (٣٧٤) ، pK_{a375} (٣٧٥) ، pK_{a376} (٣٧٦) ، pK_{a377} (٣٧٧) ، pK_{a378} (٣٧٨) ، pK_{a379} (٣٧٩) ، pK_{a380} (٣٨٠) ، pK_{a381} (٣٨١) ، pK_{a382} (٣٨٢) ، pK_{a383} (٣٨٣) ، pK_{a384} (٣٨٤) ، pK_{a385} (٣٨٥) ، pK_{a386} (٣٨٦) ، pK_{a387} (٣٨٧) ، pK_{a388} (٣٨٨) ، pK_{a389} (٣٨٩) ، pK_{a390} (٣٩٠) ، pK_{a391} (٣٩١) ، pK_{a392} (٣٩٢) ، pK_{a393} (٣٩٣) ، pK_{a394} (٣٩٤) ، pK_{a395} (٣٩٥) ، pK_{a396} (٣٩٦) ، pK_{a397} (٣٩٧) ، pK_{a398} (٣٩٨) ، pK_{a399} (٣٩٩) ، pK_{a400} (٤٠٠) ، pK_{a401} (٤٠١) ، pK_{a402} (٤٠٢) ، pK_{a403} (٤٠٣) ، pK_{a404} (٤٠٤) ، pK_{a405} (٤٠٥) ، pK_{a406} (٤٠٦) ، pK_{a407} (٤٠٧) ، pK_{a408} (٤٠٨) ، pK_{a409} (٤٠٩) ، pK_{a410} (٤١٠) ، pK_{a411} (٤١١) ، pK_{a412} (٤١٢) ، pK_{a413} (٤١٣) ، pK_{a414} (٤١٤) ، pK_{a415} (٤١٥) ، pK_{a416} (٤١٦) ، pK_{a417} (٤١٧) ، pK_{a418} (٤١٨) ، pK_{a419} (٤١٩) ، pK_{a420} (٤٢٠) ، pK_{a421} (٤٢١) ، pK_{a422} (٤٢٢) ، pK_{a423} (٤٢٣) ، pK_{a424} (٤٢٤) ، pK_{a425} (٤٢٥) ، pK_{a426} (٤٢٦) ، pK_{a427} (٤٢٧) ، pK_{a428} (٤٢٨) ، pK_{a429} (٤٢٩) ، pK_{a430} (٤٣٠) ، pK_{a431} (٤٣١) ، pK_{a432} (٤٣٢) ، pK_{a433} (٤٣٣) ، pK_{a434} (٤٣٤) ، pK_{a435} (٤٣٥) ، pK_{a436} (٤٣٦) ، pK_{a437} (٤٣٧) ، pK_{a438} (٤٣٨) ، pK_{a439} (٤٣٩) ، pK_{a440} (٤٤٠) ، pK_{a441} (٤٤١) ، pK_{a442} (٤٤٢) ، pK_{a443} (٤٤٣) ، pK_{a444} (٤٤٤) ، pK_{a445} (٤٤٥) ، pK_{a446} (٤٤٦) ، pK_{a447} (٤٤٧) ، pK_{a448} (٤٤٨) ، pK_{a449} (٤٤٩) ، pK_{a450} (٤٥٠) ، pK_{a451} (٤٥١) ، pK_{a452} (٤٥٢) ، pK_{a453} (٤٥٣) ، pK_{a454} (٤٥٤) ، pK_{a455} (٤٥٥) ، pK_{a456} (٤٥٦) ، pK_{a457} (٤٥٧) ، pK_{a458} (٤٥٨) ، pK_{a459} (٤٥٩) ، pK_{a460} (٤٦٠) ، pK_{a461} (٤٦١) ، pK_{a462} (٤٦٢) ، pK_{a463} (٤٦٣) ، pK_{a464} (٤٦٤) ، pK_{a465} (٤٦٥) ، pK_{a466} (٤٦٦) ، pK_{a467} (٤٦٧) ، pK_{a468} (٤٦٨) ، pK_{a469} (٤٦٩) ، pK_{a470} (٤٧٠) ، pK_{a471} (٤٧١) ، pK_{a472} (٤٧٢) ، pK_{a473} (٤٧٣) ، pK_{a474} (٤٧٤) ، pK_{a475} (٤٧٥) ، pK_{a476} (٤٧٦) ، pK_{a477} (٤٧٧) ، pK_{a478} (٤٧٨) ، pK_{a479} (٤٧٩) ، pK_{a480} (٤٨٠) ، pK_{a481} (٤٨١) ، pK_{a482} (٤٨٢) ، pK_{a483} (٤٨٣) ، pK_{a484} (٤٨٤) ، pK_{a485} (٤٨٥) ، pK_{a486} (٤٨٦) ، pK_{a487} (٤٨٧) ، pK_{a488} (٤٨٨) ، pK_{a489} (٤٨٩) ، pK_{a490} (٤٩٠) ، pK_{a491} (٤٩١) ، pK_{a492} (٤٩٢) ، pK_{a493} (٤٩٣) ، pK_{a494} (٤٩٤) ، pK_{a495} (٤٩٥) ، pK_{a496} (٤٩٦) ، pK_{a497} (٤٩٧) ، pK_{a498} (٤٩٨) ، pK_{a499} (٤٩٩) ، pK_{a500} (٥٠٠) ، pK_{a501} (٥٠١) ، pK_{a502} (٥٠٢) ، pK_{a503} (٥٠٣) ، pK_{a504} (٥٠٤) ، pK_{a505} (٥٠٥) ، pK_{a506} (٥٠٦) ، pK_{a507} (٥٠٧) ، pK_{a508} (٥٠٨) ، pK_{a509} (٥٠٩) ، pK_{a510} (٥١٠) ، pK_{a511} (٥١١) ، pK_{a512} (٥١٢) ، pK_{a513} (٥١٣) ، pK_{a514} (٥١٤) ، pK_{a515} (٥١٥) ، pK_{a516} (٥١٦) ، pK_{a517} (٥١٧) ، pK_{a518} (٥١٨) ، pK_{a519} (٥١٩) ، pK_{a520} (٥٢٠) ، pK_{a521} (٥٢١) ، pK_{a522} (٥٢٢) ، pK_{a523} (٥٢٣) ، pK_{a524} (٥٢٤) ، pK_{a525} (٥٢٥) ، pK_{a526} (٥٢٦) ، pK_{a527} (٥٢٧) ، pK_{a528} (٥٢٨) ، pK_{a529} (٥٢٩) ، pK_{a530} (٥٣٠) ، pK_{a531} (٥٣١) ، pK_{a532} (٥٣٢) ، pK_{a533} (٥٣٣) ، pK_{a534} (٥٣٤) ، pK_{a535} (٥٣٥) ، pK_{a536} (٥٣٦) ، pK_{a537} (٥٣٧) ، pK_{a538} (٥٣٨) ، pK_{a

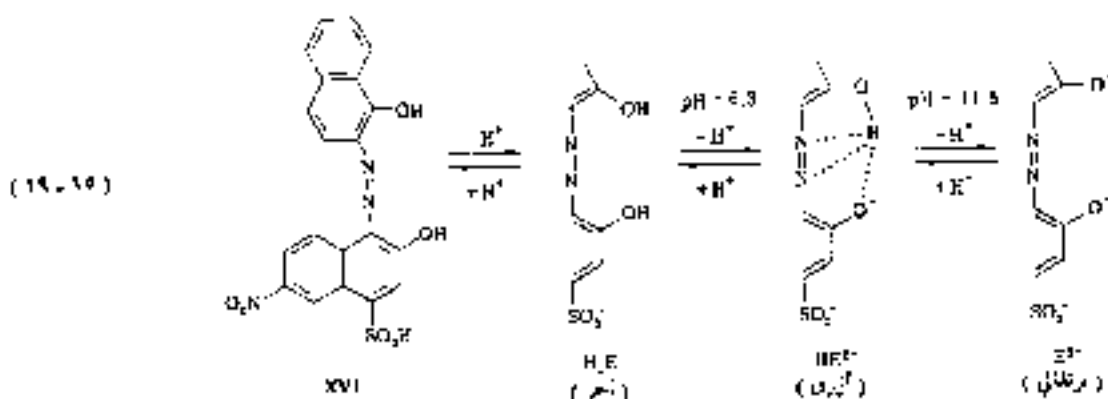
ويتوافر في الوقت الحاضر لكل أيون فئري عدد من الدلائل التي يمكن استخدامها معه . ويُختار الدليل المناسب في الغالب على أساس سهولة رؤية التغير في اللون .

وتجدر الإشارة إلى أنه بجانب عمل معظم الدلائل القلزية - لونية البصرية كعوامل تعقد ، فهي تعمل أيضاً كدلائل الحامض - القاعدة ، وهكذا فإنها قادرة على تغيير لونها بتغير قيم pH للمحلول ، وفي الوقت نفسه ، فإن دلائل القلزية - لونية التي لا تعمل كدلائل الحامض - القاعدة لا تزال أيضاً قادرة على التناسق مع الأيونات القلزية ، وبعد أيون النيوسيانات أحد الأمثلة لهذه الدلائل .

هذا ويكون الحديد (III) معقداً أحمر اللون مع أيون الثيوبينات . وعند إضافة EDTA كمادة مُعَيِّرة عند pH ٣ ، فإن Fe(III) يتزاح من المعقد SCN⁻-Fe(III) . وحيث أن كلا من الأيون SCN⁻ والمعقد Fe(III)-EDTA عديمي اللون في المحلول ، فإن لون المحلول سينتقل من الأحمر إلى عديم اللون عند المرور بنقطة التكافؤ . وانتفاعات التي توضح عمل هذا الدليل هي :



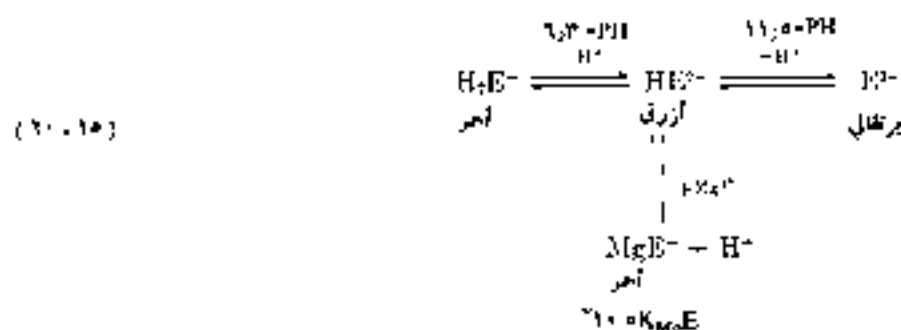
ودليل إيريوكروم الأسود Eriochrome Black T, XVI(T) هو من دلائل الدلائل التي قُرِست خواصها ، ووجد أنه يفيد في معايرات عسر الماء (Mg—Ca) . ويوجد في هذا الدليل ثلاثة مواضع حامضية ، إثنان منها لها علاقة بتغير اللون . وتغير ألوان الدليل على النحو التالي :



$$K_{a1} = \text{حامض قوي} = K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}, K_{a3} = 1.0 \times 10^{-11}$$

ويظهر من خطوات الاتزان أنه عندما تكون pH المحلول أقل من ٣ يكون لون محلول إيريوكروم الأسود (T) أحمر . ويصبح لون محلوله أزرق عندما تكون pH المحلول في المدى ٣-١١ ، ويصبح برتقالياً عندما تصل pH المحلول إلى ١١ أو أكثر .

ويمكن كتابة خطوات الاتزان التي تحدث في المحلول الذي يحوي $Mg(II)$ بوجود دليل البريوكروم الأسود (T) كما يلي :



وعند $pH = 10$ ، يكون $Mg(II)$ معقداً مع دليل إيريوكروم الأسود (T) . وعند تقليل قيمة pH المحلول ، فإن لون المعقد يحل نحو لون الدليل آخر عند pH منخفضة . وبالمثل ، فعند pH عالية يكون من الصعب التمييز بين لون الدليل الآخر ولون معقد الفلز - الدليل . ونبعاً لذلك ، فإن قيمة pH المثل optimum التي تتم عندها معايرة $Mg(II)$ أعلى من ذلك ، تصبح عملية تمييز $Mg(II)$ عاملاً يجب أخذه بالحسبان . والمحلول المنظم المناسب لهذه المعايرة هو NH_4Cl-NH_3 (pH له من 9.5 إلى 10) . وعند الوصول إلى نقطة التكافؤ ، يتغير لون المحلول من أحمر خمري wine-red إلى أزرق سماوي sky-blue ، حيث تعمل EDTA على إزاحة آخر آثاره من $Mg(II)$ المرتبطة مع الدليل في المعقد $E^{3-}-Mg$

وتجدر الإشارة إلى أن تأثير الفلز على لون الدليل في معقد الفلز - الدليل ، يكون مشابهاً لتأثير أيون الهيدروجين على لون هذا الدليل . ولهذا السبب فإن الدليل يُستخدم عند pH أعلى من قيمة pH التي يتحول عندها لونه . وعليه فانه من المتوقع أن يكون التغير في اللون أثناء المعايرة من لون مشابه للون الدليل عند pH أقل من قيمة pH التي يتحول عندها لونه عادة ، إلى اللون الذي يُشاهد عادة عند pH أعلى من قيمة pH التي يتحول عندها لونه .

هذا وتجدر ملاحظة ضبط التجربة بعناية فائقة حتى يعمل الدليل بالطريقة المناسبة . فمثلاً ، إذا نقصت قيمة pH إلى أقل من 10 ، فإن معقد $E^{3-}-Mg$ يصبح أقل استقراراً ، ولا يتكون إلا بوجود كمية فائضة من $Mg(II)$. وإذا كان ثابت استقرار معقد الفلز - الدليل كبيراً جداً فإن نقطة النهاية تظهر متأخرة ، في حين أنه إذا لم يكن المعقد مستقرًا لدرجة كافية فإن نقطة النهاية ستظهر مبكراً . وعموماً فإن استقرار معقد الفلز الدليل يجب أن يكون أقل من استقرار معقد الفلز - الكلابة بحوالي 10 إلى 100 مرة .

هذا ولا يُصلح دليل البريوكروم الأسود (T) منفرداً لمعايرة $Ca(II)$ كما في حالة $Mg(II)$ ، وذلك لأن المعقد المتكون بين هذا الدليل و $Ca(II)$ ليس على درجة كبيرة من الاستقرار . وهكذا فيلزم إضافة كمية قليلة من $Mg(II)$ إلى محلول $Ca(II)$ ، وذلك إما بإضافة جزء معلوم من محلول $Mg(II)$ المخفف ، أو بإضافة كمية قليلة من $Mg(II)$ مع محلول EDTA المعايير عند تحضيره . فإذا استُخدمت الطريقة الأولى ، فإن حجم محلول EDTA المكافئ لكمية $Mg(II)$ الضابطة يجب أن يطرح من حجم EDTA الكلي الذي استُخدم للمعايرة . أما إذا استُخدمت الطريقة الثانية ، فإن حجم EDTA المكافئ لكمية $Mg(II)$ الضابطة سيؤخذ في الاعتبار أثناء تقييس محلول EDTA . هذا ، ويجب أن لا يُستخدم محلول EDTA الذي يحتوي كميات قليلة من $Mg(II)$ كمعايير لأيونات فلزية أخرى غير $Ca(II)$.

وعند تطبيق هذه المعايرة على عسر الماء (Ca+ Mg) ، فإنه يلزم حجب المتداخلات التي تتواجد عادة في عينات الماء .

فإضافة سيانيد الصوديوم ستمنع تداخل كل من Fe(III),Cu(II) ، بالإضافة إلى تداخلات أخرى أقل أهمية ، وذلك من خلال تكوين معقدات الفلزات - السانيد .

ويمكن استخدام دليل إيريوكروم الأسود (T) في معايرة عدة أيونات فلزية أخرى . ويُبين الجدول ١٥ - ٧ وصفاً مختصراً لهذه التطبيقات .

الجدول ١٥ - ٧ : تطبيقات على استخدام إيريوكروم الأسود (T) كدليل في معايرات EDTA

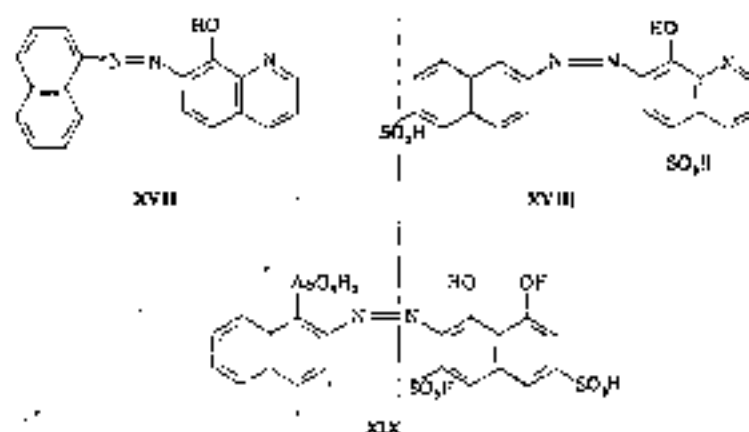
الفلز	ظروف المعايرة
معايرات مباشرة	
Ca, Mn, Pb, Cd, Zn, Mg	$10 = pH$
	$10 = pH$ بوجود آثار قليلة من Mg
In , الفلزات الأرضية النادرة	$8-9 = pH$ بوجود ترقيرات
Sc	$7-8 = pH$ بوجود مالات maiste
معايرات غير مباشرة	
Cu, Ni, Co, Fe ³⁺ , Al	عند $10 = pH$ عادة ، واستخدام Mg. للمعايرة العكسية .
Ag, الفلزات البلاتينية ، Hg ²⁺ , Ga	

هذا ، وقد وجد أن العديد من صبغات الأزو azo dyes التي تمتلك كلا من خواص الترابط بالكلاية ، وخواص الحامض - القاعدة ، مفيدة كدلائل في معايرات تكون المعقدات . وسوف لا يتطرق البحث هنا إلى مزيد من دلائل الفلز-لونية المفيدة للمعايرات ، بل ستوجه الدراسة لتوضيح نماذج من الدلائل التي تُستخدم عملياً لمجموعات الفلزات III,II,I ، وذلك عند معايرتها بمادة EDTA . وسيتم التأكيد من خلال ذلك على أنواع التراكيب الكيميائية الواجب توافرها في المركبات حتى تُستخدم كدلائل نافعة .

وعلى العنوم ، فإن الاتجاه الشائع في تحضير دلائل فلز - لونية جديدة يتمثل في تحويل تركيب العوامل الكلاية المعروفة ، أو إحلال مجموعة كلاية في جزيء مُلوّن . ومن المعتاد أن تتضمن هذه الدلائل مجموعة أو أكثر من مجموعات

حامض السلفونيك ، الأمر الذي يزيد من ذائبيتها في الماء . كذلك يمكن إحلال مجموعات وظيفية في مواضع معينة في الجزيء بحيث تؤثر على كل من اللون وخواص الحامض - القاعدة للمركب .

ومجموعة الأزو هي أحد المجموعات وفيها يلي تركيب ثلاث من هذه الدلائل ودورها في معايرات تكون المعقدات :
 نافثيل آزوكسين، (XVII)، naphthyl azoxine، والدليل NAS (XVIII) أارسينازو I، (XIX) arsinazo I .



ويتشابه الدليلان XVII, XVI في كونها يحتويان على الرابطة التناسقية نفسها الموجودة في مركب A- هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline . ويستخدم هذان الدليلان بشكل واسع في معايرات فلزات المجموعة II مع EDTA .

ويكون تغير اللون المصاحب لكلا هذين الدليلين من أصفر شاحب pale yellow (لون معقد الفلز - الدليل) إلى احمر وردي pinkish (لون معقد الفلز - EDTA) ، وتعتمد شدة اللون على تركيز الدليل المستخدم في المعايرة . ويستخدم دليل نافثيل آزوكسين بصورة مفيدة في مدى pH من ٣ إلى ٧ ، في حين أن دليل NAS مفيد في مدى pH من ٣ إلى ٩ . ويبدو أن انتاسق بين الأيون الفلزي وهذه الدلائل ، يحدث خلال كل من مجموعة الهيدروكسيل ، ونيتروجين البيريدين ، وبشكل فعال خلال نيتروجين الأزو . وعموماً فإن الدليل NAS يُفضل على الآخر لأنه يمتاز عنه بكون التغير في لونه أكثر حدة ، ومدى pH الذي يتغير فيه لونه أكثر اتساعاً .

وأما دليل أرسينازو I فهو مفيد في معايرات مجموعتي الفلزات II, III ، وبالتخصيص مع كل من الفلزات الأرضية النادرة ومع Tb . ويكون التغير في اللون في حالة معايرة الفلزات الأرضية النادرة في مدى pH من ٤ إلى ٦ وذلك من اللون البنفسجي المخمّر reddish-violet إلى اللون اخوي peach . هذا ولم تُحدد بعد مواضع التناسق في هذا الدليل . ويلخص الجدول ١٥-٨ تطبيقات كل من الدليلين ، NAS ، وأرسينازو I .

الجدول ١٥ - ٨ : تطبيقات استخدام دليل NAS وأرسينازو في معايرات EDTA

NAS (٨ - ١٥)		Arsenazo I (١٥ - ٨)	
الأيون المعاير	الأيون المضاد شروط المحجب	الأيون المعاير	الأيون المضاد شروط المحجب
Cd^{2+}	Al^{3+} ١ غم NaF ، pH ٦.٥	Ca^{2+}	pH = ١٠
Co^{2+}	Al^{3+} ٢.٥ مل NaF ، pH ٦.٥	Mg^{2+}	pH = ١٠
Pb^{2+}	Al^{3+} ٥.٠ مل NaF ، pH ٦	U^{6+}	Ca^{2+} ، Mg^{2+}
VO^{2+}	Al^{3+} ٢.٥ مل NaF ، Zn^{2+} (B) ، pH ٦	Sm^{3+}	Ca^{2+} (٣ : ٤)
Y^{3+}	Al^{3+} ١.٠ مل ٢ ، ٤ - يضاف أيون ، pH ٦.٥	Y^{3+}	Ca^{2+}
Yb^{3+}	Al^{3+} ١.٠ مل ٢ ، ٤ - يضاف أيون ، pH ٦.٥	Er^{3+}	Ca^{2+}
Co^{2+}	Cr^{3+} أمينات صوديوم : pH ٥.٥ - ٦.٥	Y^{3+}	Hg^{2+} (١ : ٣)
Cu^{2+}	Cr^{3+} أمينات صوديوم pH ٦.٥	Nd^{2+}	U^{6+} ، Hg^{2+} ، Co^{2+} ، Ca^{2+}
Ni^{2+}	Cr^{3+} أمينات صوديوم pH ٦.٥	Y^{3+}	Co^{2+} ، Hg^{2+} ، U^{6+} ، Yb^{3+}
Cd^{2+}	Fe^{3+} ١.٠ مل مترات ، ٥.٠ غم أمينون ، pH ٨.٥		Zn^{2+} (٢ : ٣)
Cu^{2+}	Fe^{3+} ٢.٥ مل مترات ، ٥.٠ غم أمينون ، pH ٨.٥	Dy^{3+}	Al^{3+}
Mn^{2+}	Fe^{3+} ١.٠ مل مترات ، ٥.٠ غم أمينون ، pH ٨.٥	Er^{3+}	Al^{3+} (٢ : ٥)
pb^{2+}	Fe^{3+} ١.٠ مل مترات ، ٥.٠ غم أمينون ، pH ٨.٥	La^{3+}	Al^{3+}
Al^{3+}	Mg^{2+} ٥.٠ pH ، Cu^{2+}	Pr^{3+}	Al^{3+}
Cu^{2+}	MnO_4^{2-} ١.٠ مل مترات ، pH ٩	Sn^{2+}	Al^{3+} (٢ : ٦)
Co^{2+}	Sn^{2+} ٢ غم NaCl ، ٢.٥ مل NaF ، pH ٤	Y^{3+}	Al^{3+} (٢ : ٦)
Ni^{2+}	Sn^{2+} ٢ غم NaCl ، ٢.٥ مل NaF ، pH ٦	Y^{3+}	Al^{3+} (٢ : ٦)
Zn^{2+}	Sn^{2+} ٢ غم NaCl ، ٢.٥ مل NaF ، pH ٦		Cu^{2+} (١ : ٣)
Ni^{2+}	Th^{4+} ١.٠ مل مترات ، pH ٨		
Zn^{2+}	Th^{4+} ١.٠ مل مترات ، pH ٦.٥		
Cu^{2+}	WO_4^{2-} ١.٠ مل ثيونات ، pH ٦.٥		
Ti^{4+}	WO_4^{2-} Fl_2O_2 ، $Cu(B)$ ، U^{6+} ، Co^{2+} ، Yb^{3+}		
Cd^{2+}	Zn^{2+} ١.٠ مل مترات ، pH ٦.٥		
Cu^{2+}	Zn^{2+} ١.٠ مل مترات ، pH ٩		
Co^{2+}	Zn^{2+} ١.٠ مل مترات ، pH ٦.٥		

(أ) مأخوذة عن : [J.S.Friss,J.E.Abbink,and M.A.Payne, Anal.Chem.33,1381.(1961)]

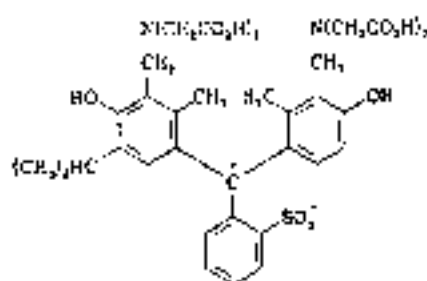
(ب) مأخوذ عن : [J.S.Friss,and D.J.Pietrzyk,Anal.Chem.30,1111.(1958)]

(ج) pH = ٥.٥ - ٦.٥ إلا في الحالات المذكورة في الجدول فتكون غير ذلك .

(د) النسبة بين الأيون المضاد إلى الغلز الأرضي النادر ، ١ : ١ ، ما عدا الأماكن المشار إليها .

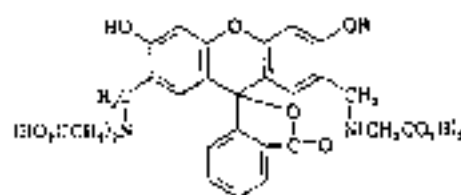
(هـ) معايرات عكسية .

هذا ، ومن الممكن أن تُحوَّل دلائل الحامض - القاعدة المتوافرة حتى تصبح صالحة كدلائل لمعايير تكون المعقدات ، وذلك بإدخال مجموعة كالأنة إليها كما هو موضح بالمثلين التاليين :



أزرق ميثيل ثيمول

XX



كالتين

XXI

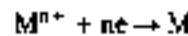
ويُحضَّر أزرق ميثيل ثيمول ، XX ، من أزرق ثيمول الذي يُستخدَم عادة كدليل الحامض - القاعدة ، ويُستخدَم هذا الدليل لمعايرة أيونات فلزات المجموعة III (والمجموعة II أيضا) وذلك عند pH أقل من ٧.٢ ويكون التغير في لون هذا الدليل من اللون الأزرق (لون معقد الفلز الدليل) إلى اللون الأصفر الليموني Lemon yellow (وهو لون معقد الفلز مع المعايير EDTA) . ويُستخدَم هذا الدليل بشكل خاص مع كل من Zr^{4+} و Th^{4+} و Bi^{3+} في مدى pH من ٢ إلى ٣ ، بينما يُستخدَم في مدى pH أعلى (من ٤ إلى ٦) مع كل من Sc^{3+} ، والفلزات الأرضية والأرضية النادرة ، والعديد من فلزات المجموعة II ثنائية التكافؤ .

ويُحضَّر دليل كالتين ، XXI من الفلورسين ، دليل الحامض - القاعدة ، ويحفظ الدليل الجديد (الكالتين) بخواص الفلورة التي يتميز بها الفلورسين . ومن ثم فإنه يمكن الكشف عن نقطة النهاية في معايرات EDTA ، باستخدام هذا الدليل وذلك من خلال التغير في فلورته . ويُستخدَم هذا الدليل أيضاً للكشف عن نقطة النهاية للمعايرات العكسية عند pH حامضية القيمة ، إذ تُضاف في هذه الحالة كمية فائضة من EDTA إلى محلول الأيون الفلزي ، وما يتبقى من EDTA يُعائِر مع محلول قياسي من $Cu(NO_3)_2$. وتُمَيِّز نقطة النهاية بكيت الفلور quenching fluorescence (أي نقصان شدة الفلور) وذلك بافتراس حلول التناسق بين مجموعات كل من الهيدروكسيل الفينولية والنيتروجين والاسيتات مع $Cu(II)$. وتجدر الإشارة إلى أن الدليل آخر لا يتفلور عند قيم pH عالية ($pH = ١٢$) والذي يتفلور هنا هي معقدات Ca - الدليل و Ba - الدليل و Sr - الدليل . وعليه فمن الممكن معايرة هذه الأيونات الفلزية مباشرة مع EDTA وتُمَيِّز نقطة النهاية باختفاء الفلورة . ويُستخدَم هذه المعايرة بشكل خاص لتحديد الكالسيوم .

الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية Potentiometry

يمكن استخدام طريقة القياس الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في معايرات الفلزات ، مع كل من الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل ، ومتعددات الأمين . وحيث أنه لا يوجد تغير في حالة التأكسد أثناء المعايرة ، فيجب إدخال زوج أكسدة واختزال (redox couple) إلى محلول الاختبار ، واستخدام قطب كشف مناسب ، أو قطب إنتقائي للأيونات ، وذلك ليتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية .

ومن الممكن في بعض الحالات ، معايرة الأيون الفلزي مع معاير مكوّن للمعقدات ، وذلك باستخدام قطب كشف يتكوّن من الفلز المراد الكشف عنه ويُعبّر الجهد عن قطب الكشف بواسطة نصف التفاعل التالي :



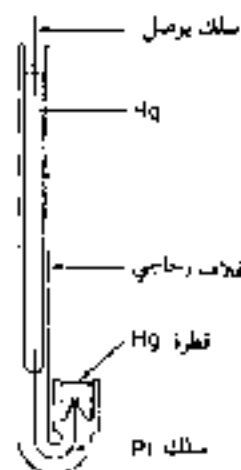
وبالتالي ، فإن الجهد على هذا القطب يُعطى بالمعادلة التالية :

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

وحيث أن تركيز الأيون الفلزي يتناقص أثناء المعايرة ، فإن الجهد على قطب الكشف سيتغير تبعاً لذلك . وعند الوصول إلى نقطة التكافؤ ، فإن قيمة PM تتغير بشكل مفاجيء ، الأمر الذي يؤدي إلى تغير مفاجيء في الجهد أيضاً ويُستخدم عادة قطب الكالوميل المشبع لاكمال الخلية .

ومن الناحية النظرية ، فإن طريقة الكشف عن نقطة النهاية الموصوفة في الفقرة السابقة ، يجب أن تُوفّر عملية ممتازة للكشف عن نقطة النهاية . أما من الناحية العملية ، فهناك أنظمة محدودة فقط تُوفّر إمكانية استعادة القياس وسرعة الاستجابة والمقاومة للانعكاس ، وهي الشروط التي تتطلبها المعايرة الجهدية المباشرة البسيطة .

ولقد ذُلت المحدّدات التي اعترضت هذه الطريقة ، باستخدام قطب الزئبق « mercury electrode » أو قطب انتقائي للأيونات (الفصل الثالث عشر) كقطب كشف . وبالتالي أصبح من الممكن استخدام طريقة القياس الجهدية لمتابعة أي معايرة تُستخدم فيها EDTA أو متعددات الأمين ، وذلك باستخدام الأقطاب المذكورة وضبط ظروف التجربة لتتناسب طريقة القياس هذه .



الشكل ١٥ - ٣ : نموذج لقطب الزئبق ذو الأنبوب - ج

ويتكوّن قطب الزئبق المذكور (الشكل ١٥ - ٣) من قطرة زئبق على اتصال مع محلول يحتوي على كل من الأيون الفلزي المراد تعيينه وقطرة أو إثنين من محلول المنقذ ، $Hg(II)$ - الكالابة . فإذا افترض أن الكالابة هي EDTA ، فإنه يمكن تعيين جهد نصف الخلية بواسطة زوج التأكسد والاختزال Hg/HgY^{2-} . كذلك فإن جهد زوج التأكسد والاختزال هذا يتأثر أيضاً بالأيون الفلزي ، M^{n+} ، المراد معايرته وذلك لأنه هو الآخر يكون معقداً مع EDTA . وعليه فقبل الشروع بإضافة المعاير EDTA يكون وضع من الاتزان قد نشأ في محلول الاختبار بين الأيون المراد تعيينه ، M^{n+} ، من جهة والأيون المضاف للمحلول HgY^{2-} من جهة أخرى وذلك على النحو التالي



ويعبر عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل كما يلي :

$$(١٥ - ٢٢) \quad \frac{[MY^{n-4}][Hg^{2+}]}{[HgY^{2-}][M^{n+}]} = \frac{K_{MY^{n-4}}}{K_{HgY^{2-}}} = K_{eq}$$

وتكتب معادلة نرنست لنصف الخلية Hg^{2+}/Hg كما يلي :

$$(١٥ - ٢٣) \quad \frac{1}{[Hg^{2+}]} \text{ لو } \frac{0.0992}{2} - E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = E$$

وبجمع المعادلتين (١٥ - ٢٢) ومعادلة نرنست لنصف الخلية Hg^{2+}/Hg نتج معادلة عامة تُعطي الجهد الابتدائي وكذلك الجهد عند أي نقطة أثناء المعايرة ، والمعادلة هي :

$$(١٥ - ٢٤) \quad \frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[M^{n+}][HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} \text{ لو } \frac{0.0992}{2} - E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = E$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (١٥ - ٢٤) يمكن الحصول على الصورة التالية :

$$(١٥ - ٢٥) \quad \frac{1}{[M^{n+}]} \text{ لو } \frac{0.0992}{2} + \frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} \text{ لو } \frac{0.0992}{2} - E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = E$$

ومن هنا يظهر بأن الجهد عند نقطة التكافؤ يتبع أساساً بتركيز الأيون الفلزي المراد معايرته ، ويتضح ذلك من المعادلة (١٥ - ٢٥) ، حيث أن المقدار اللوغاريتمي الأول (على اليمين) في هذا المعادلة يحتوي على قيمتين ثابتتين ، وكذلك فإن تركيز كل من HgY^{2-} و MY^{n-4} يقترب من قيمة ثابتة . وهكذا فإن كل من تركيز الأيون الفلزي وجهد القطب يتغيران بشدة عند نقطة التكافؤ .

ولقد استخدم قطب الزئبق بجانب قطب المقاومة في المعايرات التي تتضمن استخدام كل من EDTA ومنتجات

الأمين . وعموماً ، فإن قيمة التخثر في الجهد عند منطقة التكافؤ ، تصل إلى حد كبير يُقدَّر بحوالي ٢٥٠ ملي فولت وتكون حادة جداً ، والكشف عنها سهلاً وصحيح القياس هذا وكلما كان المعقد المتكوّن أكثر استقراراً ، كلما زاد مقدار إنكسار الجهد في منحنى المعايرة ، ويُخصص الجدول ١٥ - ٩ تطبيقات فط الزئبق المذكور في معايرات EDTA .

الجدول ٩ - ١٥ : الأيونات الفلزية التي عوبرت كمياً مع EDTA باستخدام قطب الزئبق*

الفلزات المتعددة																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
Fr	Ra	Ac											Po	At	Ba	Ra		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf								

ومن الجدير بالذكر ، أن استجابة قطب الزئبق للتغير في الجهد تتأثر بكمية الأكسجين المذابة ، وبشكل خاص في المعابرات الميكرونية . ويرز هذا التأثير بدرجة أكبر في المحاليل انقلوية . وإذا طُرد الأكسجين من المحلول بتمرير غاز النيتروجين به قبل المعايرة فيمكن الحصول على إنكسار في جهد منحنيات المعايرة يمتاز بحدته ووضوحه وكبر قيمته . كذلك ستداخل أيونات الهاليد أيضاً ، وذلك لأنها تكون هاليدات الزئبقوز عديدة الذويان . ومع أنه يمكن تحميل تراكيز قليلة من الهاليدات دون أن تتداخل إلا أنه يُفضل أن لا تكون موجودة أصلاً .

ومن ناحية أخرى ، فإن الاقطاب الانتقائية للأيونات ، يمكن أن تُستخدَم لمتابعة معايرات تُكوّن المعقدات . وحيث أن هذه الاقطاب تستجيب للأيون الفلزّي الحر في المحلول ، فإنه يمكن الحصول على منحنى معايرة يربط التغير في قيمة pH مع حجم معاير المتعَد . ولقد وُصِفَت خواص هذه الاقطاب في الفصل الثالث عشر .

Applications **تطبيقات**

لقد استُخِذَت معايرات EDTA بشكل فعال لتحديد عسر القاء ، ومن الممكن استخدامها أيضاً في التحاليل الطبية لتحديد الكالسيوم والمغنيسيوم في كل من البول والمصل . ويُستخدَم عادة دليل كالسين - الأحمر Ca1-red للكشف عن نقطة التكافؤ في حالة الكالسيوم ، بينما يُستخدَم إيريروكروم الأسود (T) للكشف عن نقطة التكافؤ في حالة المغنيسيوم .

هذا ويمكن ذكر أمثلة عملية أخرى متعددة نستخدم فيها معايرات تكون الكلاتات ، فمثلاً يُعَيَّن كل فلز من فلزات المخلوط الذي يحتوي على ، Mg و Cu و Zn ، بمعيارته مع EDTA عند pH تساوي ١٠ (باستخدام المحلول المنظم $(NH_4)^+$) ، وذلك باستخدام دليل (بريوكروم الأسود (T) ، دون اللجوء إلى عملية الفصل المُشَبَّهة . ونتم المعايرة ، بأخذ جزء معلوم من المحلول الذي يحوي مخلوط العناصر الثلاثة ونُعَايِرُ مع EDTA ، ونُعَايِرُ الفلزات الثلاثة في هذه

C. N. Rodley, R. W. Schomp, and D. W. Lanson, *Anal. Chem.*, **70**, 953 (1958).

ملفوظات حضرت مولانا:

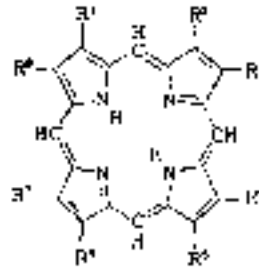
الخطوة مجتمعة ، ثم يؤخذ جزء آخر من المحلول نفسه ويضاف له أيون السيانييد ، وذلك تحجب أيونات كل من Cu و Zn بتكوين معقدات السيانييد معها ، وستعطي المعايرة مع EDTA في هذه المرة قيمة Mg في العينة . وعند الوصول إلى نقطة النهاية ، يُضاف فورمالدهيد إلى محلول المعايرة ، ويؤدي ذلك إلى تحطيم معقد Zn-السيانييد وتحرر أيون الحارصين في المحلول . ثم تُستأنف المعايرة مع EDTA حتى الوصول إلى نقطة تكافؤ أخرى ، التي تعطي بذورها كمية الحارصين ، ثم تُحسب كمية النحاس بالفرق . ويُبين الجدول ١٥ - ٨ أمثلة أخرى تُوسّع من مجال استخدامات EDTA في المعايرات وذلك من خلال طرق الحجب .

كذلك ، فإن معايرات EDTA مع الفلزات ، وهي منفردة ، بعد فصلها من مخاليطها ، تعد معايير مثالية مناسبة . ويمكننا ، فإن معايرات EDTA غالباً ما نقترب بطرق الفصل بالمبادلات الأيونية (أنظر الفصل السادس والعشرون) ، أو بالاستخلاص بالسوائل (أنظر الفصل السابع والعشرون) .

الأسئلة Question

- ١ - عرف المصطلحات التالية : الأيون المركزي ، المتصلة ، التناسق ، متعددة التسنن ، الكلاليات ، عدد التناسق ، معقد متعدد الأتوية .
- ٢ - ما الفرق بين عامل التعقّد وعامل الكلالية ؟
- ٣ - بين أهمية اختبارات البقعة في اختلالات العملية .
- ٤ - اقترح تجربة توضح أن التفاعل (٦ - ١٥) هو تفاعل ملائم لتحديد Cu(II) بطرق القياس الطيفية الضوئية .
- ٥ - اذكر بعض مزايا عوامل الترسيب العضوية على عوامل الترسيب غير العضوية .
- ٦ - يمكن استخدام كلوريد تترافينيل أريزونيوم tetraphenylarsonium chloride لترسيب Zn(II) من محلول حمض بهامض HCl ، اكتب تفاعل الترسيب هذا .
- ٧ - اقترح مواضع التناسق في حامض بيكرولييك picrohnic acid .
- ٨ - اكتب التفاعل بين Al(III) و ٨ - هيدروكسي كينولين .
- ٩ - ما المقصود بتأثير الكلالية ؟
- ١٠ - ما الفرق بين كل من المعقد غير الفعّال والمعقد غير المستقر ؟
- ١١ - اشرح لماذا يكون AgCl أكثر ذائبية في محلول أموني منه في الماء .
- ١٢ - اشرح لماذا يكون اختزال Fe(III) بوجود ١ ، ١٠ - فينانثرولين أكثر سهولة مما لو كان غائباً .
- ١٣ - اكتب سلسلة تفاعلات توضح سلسلة المعقدات التي تتكوّن بين Co(II) و NH₃ .
- ١٤ - ما الفرق بين ثابت التفتكك وثابت التكوّن ؟
- ١٥ - علل سبب الاستقرار الكبير لمعقد EDTA-الفلز .
- ١٦ - اشرح لماذا تكون المتصلات أحادية التسنن عادة معايير تعقّد ضعيفة .
- ١٧ - اقترح الخواص التي يجب أن تتوافر في عامل التعقّد حتى يُعدّ معياراً ملائماً .

- ١٨ - اشرح كيف تعمل دلائل الفلز - لونية .
- ١٩ - أذكر أنواع أقطاب الكشف المختلفة التي يمكن استخدامها لتأبعية معايرة EDTA بطريقة قياس الجهد .
- ٢٠ - يكوّن Cu(II) معقدات مع الأحماض الأمينية (RCHNH₂CO₂H) بالنسبتين ١ : ١ و ١ : ٢ . اكتب خطوات تكوّن هذه المعقدات وأشير إلى مواضع التناسق .
- ٢١ - إن جزيء بورفيرين حديدوز ferrous porphyrin (هيم heme) والمركبات الشبيهة به قادرة على تحفيز كثير من التفاعلات البيولوجية المختلفة (قبل انتقال الأكسجين في الدم) . اقترح مكان تموضع Fe²⁺ في مركب بورفيرين الموضّح ، I .

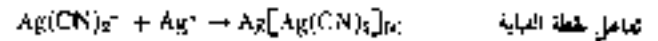


1

- ٢٢ - إن مركب Mg - بورفيرين (كلوروفيل chlorophyll) مسؤول عن عملية تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية . اقترح الموضع الممكن لوجود Mg²⁺ في مركب بورفيرين ، I .

المسائل Problems

- *١ - من المحتمل أن تكون أقدم طرق التحليل بالمعايرة التي تعتمد على تكوّن المعقدات هي المعايرة بطريقة ليبيج Liebig titration لتحعين أيون السيانيد ، وتتم هذه المعايرة حسب التفاعلات التالية :



- فإذا لزم ٢٤.١٠ مل من محلول ٠.٠٥٠١٥ ص AgNO₃ لمعايرة ٠.٦٥٤٨ جم من عينة تحتوي أيون السيانيد ، فاحسب النسبة المئوية لكمية CN في العينة .

*٢ - احسب وزن Na₂H₂Y₂·2H₂O اللازم لتعضير ١٥٠٠ مل من محلول ٠.٠٢٥٠ ص EDTA

- *٣ - عينة نقية من MgCO₃ وزنها ٠.١٨٤ جم ، أذيت ، وعُدلت قيمة pH لمحلولها ، ثم عُويرت مع EDTA حتى نقطة نهاية الدليل إيريوكروم الأسود (T) . فإذا لزم ١٧.٦١ مل من محلول EDTA ، فاحسب صيغة محلول EDTA .

• إجابات المسائل المعزولة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

٤ - عينة من مرهم ZnO - ZnSO₄ وزنها ٦.٥١١٥ جم ، أُذيت وَخُفِّتْ إلى ٢٥٠ مل . فإذا أُخِذَ منها جزء حجمه ٥٠ مل وَعُدِّلَتْ قيمة pH له ، ثم عُوِيرَتْ مع ١٥ر٤٤ مل من محلول ٠.٠٤٩١٨ ص EDTA احسب النسبة المئوية للخصائص Zn الموجود بالعينة .

٥* - تتوافر تجارياً أصناف مختلفة ومتعددة من الأقراص المصادة للحموضة antiacid tablets ، وتحتوي هذا الأقراص في العادة مجموعة المركبات التالية : CaCO₃ ، MgCO₃ ، MgO بالإضافة إلى مواد مالئة .

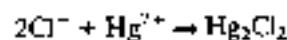
فإذا أُخِذَتْ عشرة أقراص وزنها الكلي ٦.٦٤٤ جم وأُذيت ، ثم خُفِّتْ إلى ٥٠٠ مل ، وأُخِذَ منها جزء حجمه ٢٥ر٠٠ مل وَعُدِّلَتْ pH له ، ثم عُوِيرَتْ مع ٢٥ر٤١ مل من ٠.١٠٤١ ص EDTA بوجود ديل ايريوكروم الأسود (I) . احسب النسبة المئوية للعناصر القلوية الترابية (على شكل Mg%) في العينة .

٦ - احسب نسبة Zn(NO₃)₂ المئوية في عينة وزنها ٥.٦٩١ جم إذا لزمها ٢٩ر٤٢ مل من محلول ٠.٠٢٥٦ ص EDTA المعيار .

٧ - يُعَيَّن الكالسيوم في المصل بمعيارته ميكروئياً مع EDTA . أُخِذَتْ عينة مصل حجمها ١٠٠ ميكرو لتر ، وأُضِفَ لها قطرتان من محلول ٢ ص KOH . وأُضِفَ بعد ذلك دليل كالسين الأحمر ، ثم عُوِيرَ المحلول مع ٠.٠٠١٠١٥ ص EDTA باستخدام سحاحة ميكروئية . فإذا لزم ٢٤ر٦ مل من المادة المعايرة ، احسب ملجمامات Ca لكل ١٠٠ مل من المصل . تكون كمية الكالسيوم في مصل الشخص البالغ سليم البنية من ٩ إلى ١١ ملجم / ١٠٠ مل .

٨* - يمكن استخدام الطريقة الموصوفة في المسألة ٧ لتحديد Ca في البول . ويحتوي البول أيضاً على Mg الذي يُمكن حَجْثُهُ بإضافة ٠.١ مل من محلول ٠.٥ ص حمضات . وحيث أن كمية الكالسيوم في البول تعتمد لدرجة كبيرة على التغيرات الغذائية والمرضية diet and pathological variations فإن الشخص البالغ صحيح الجسم يفرز ١٠٠ - ٣٠٠ ملجم Ca / ٢٤ ساعة . فإذا جُمِعَتْ عينة على مدى ٢٤ ساعة ثم خُفِّتْ بالضبط إلى ١٠٠٠ مل . وأُخِذَ منها جزء حجمه ١٠ مل ثم عُوِلَجَ بالطريقة الموصوفة سابقاً ، وَلِزِمَ ٥ر١٢ مل من محلول ٠.٠١١٠٠ ص EDTA لمعايرتها ميكروئياً . احسب ملجمامات Ca التي تُفَرَزُ كل ٢٤ ساعة .

٩ - تعتمد الطريقة الشائعة لتحديد الكلوريد في أي من المصل أو البول على معايرة العينة مع محلول Hg(NO₃)₂ باستخدام سحاحة ميكروئية ، ودليل ثنائي فينيل كاربازون ، وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



أُخِذَتْ عينة مصل حجمها ٢.٠٠ ر. مل وأُضِفَ لها ٢ مل H₂O ، وقطرة واحدة من ١ ص HNO₃ ، و ٣ قطرات من الدليل المذكور ، ثم عُوِيرَتْ مع ٩ر٩٥ ر. مل من محلول ٠.٠١٠٦٩ ص Hg(NO₃)₂ احسب ملجمامات Cl⁻ لكل ١٠٠ مل من عينة المصل .

١٠ - يمكن تعيين الكبريتات بمعايرتها بطريقة غير مباشرة مع EDTA . أُخذت عينة كبريتات قابلة للذوبان في الماء وزنها ٠.٥٥١٢ جم ثم أُذيت ، وحُضِّصَ محلولها بحامض HNO_3 وأُضيفت لها كمية فائضة من محلول $Pb(NO_3)_2$. فإذا تَبَيَّنَ راسب $PbSO_4$ من المحلول بالترشيح وغسل هذا الراسب ثم أُذيب ثانية في NH_3 بإضافة ٥.٠ ر.٠ مل من محلول ١٠.٥١ ص EDTA ، وتُترك لفترة مناسبة من الزمن ثم عُوِيرَت الكمية الرائدة من EDTA (عند $pH = ١٠$) مع ٨ ر.١ مل من ١١٨١ ص $Zn(NO_3)_2$ بوجود إريوكروم الأسود (T) كدليل . احسب % SO_4 في العينة .

١١ - إن معدن وود Wood's metal هو عبارة عن سبيكة من $Sn - Cd - Pb - Bi$ فإذا أُذيت عينة وزنها ٢ ر.٣١٨ جم من هذه السبيكة في HNO_3 الساخن وعند تبخيرها جزئياً تكون راسب من أكسيد القصدير ثنائي وُرشَّعَ هذا الراسب وحُرقَ إلى SnO_2 فوجد أنه وزن SnO_2 الناتج هو ٣ ر.٦٦١ جم . ثم أُخذ الرشع وماء الغسيل معاً وخُفِّفَ الجميع إلى ٥٠٠ مل ، وأُخذ جزء من هذا المحلول حجمه ٥٠ مل وعدلت pH له إلى ٢ ، ثم عُوِيرَ مع ١١ ر.٢٠ مل من ٥.٥٥٠٠ ص EDTA بوجود دليل برتقالي زائليينول XylenolOrange (لمعايرة Bi) ثم أُضيف كمية قليلة من هكسامين ، واستؤنفت مع EDTA حتى نقطة نهاية أخرى ($Pb + Cd$) ولِزِمَ لذلك إضافة ١٠ ر.٨١ مل . وأُضيف بعد ذلك أرثور فيناتشولين لتحرير Cd من معقدة مع EDTA ، فإذا لِزِمَ لمعايرة EDTA المنطقة ٦ ر.١٥ مل من محلول ٤ ر.٦٣٤ ص $Pb(NO_3)_2$ وذلك حتى حدث التغير في اللون (Cd) احسب % Sn ، % Bi ، % Pb ، % Cd في معدن وود .

الفصل السادس عشر

مقدمة لأنظمة الاتزان متعدد المراحل

Introduction to Multiple Equilibrium Systems

مقدمة Introduction

لقد طُبِّقَ مفهوم الاتزان ، وقياس ثابت الاتزان على مجالات مختلفة من الكيمياء ، والعلوم الأخرى ذات العلاقة . إذ من الممكن أن تُشتمَل العمليات البيولوجية في الحيوان والنبات مثلاً ، على خطوات إتران تتضمن الرقم الهيدروجيني ، وما يصاحبه من عمليات منقعة . والاتزان عَبر السطوح البينية interface ، مثل جدران الخلايا الحية وغيرها من الأغشية ، له أهمية كبرى . ويحدث مراراً أن تتعرض العمليات البيولوجية إلى تَغْيِرات غير عادية أو غير مرغوب فيها وذلك كنتيجة لتعطيل أو تغيير في وضع الاتزان لهذه العمليات وكذلك ، فإن مدى الاستفادة من الدواء وأيضه ، تتضمن خطوات إتران معينة ، وهناك العديد من الأمثلة الأخرى أيضاً .

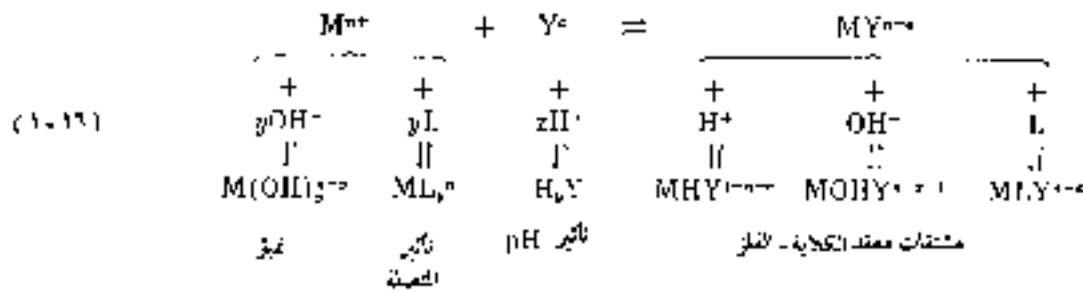
وتتضمن هذه الأنظمة على الغالب ، خطوات إتران متعددة ومعقدة . ولذلك ، فالقصد من هذا الفصل هو إعطاء مقدمة لطريقة كتابة وتقييم الأنظمة ذات الاتزان المعقد ، وذلك من خلال معالجة معايريات الفلزات مع EDTA بالتفصيل . ويتضمن هذا النظام الخاص ، تأيُن الأحماض متعددة البروتونات polyprotic acids ، H_nY ، K_a ، وتأيُن الأيونات الفلزية (K_{sp}) ، وتكوُن المعقدات (K_s) . وبالتالي فإن الصيغ الموضحة في هذا الفصل ، يمكن تطبيقها على عمليات التبادل والتوسيب ، وتكوُن المعقدات التي تكون جزءاً من أنظمة الاتزان المذكورة سابقاً ، وذلك لفهمها بطريقة أكثر دقة .

تأثير متغغيرات التجربة العملية على معايريات EDTA Effect of Experimental Variables in EDTA Titrations

يلزم لنجاح معايريات تكوُن الكلايات أن تُضبط كل من المتغيرات التالية قيمة pH للمعايرة ، ونوع وتركيز المحلول المنظم ، وعوامل الحجب ، وستعتمد عملية ضبط المؤثرات المذكورة على كل من الأيون الفلزّي ، وعامل التمعّد المعايير . وكما نَوه سابقاً ، فإن ثوابت الاستقرار ، المذكورة سابقاً لبعض الأنظمة ، كانت قد عُيُنِت تحت ظروف تكون فيها المادة المعايرة في أقوى صورة تناسق ها

وهكذا ، فإن الظروف المستخدمة في المختبر لمعايرة مثل هذه الأنظمة لا تشبه بأي حال الظروف التي استخدمت لتحين ثوابت الاستقرار . وعليه ، فمن الممكن الوصول إلى نتائج مغلوطة حول المعايرة إذا أكتُنِي بمجرد النظر إلى ثابت استقرار التفاعل مع تجاهل الظروف العملية المستخدمة في هذه المعايرة . وهكذا ، فحتى تكون الحسابات التي تؤدي إلى منحني المعايرة المتوقع ذات قيمة ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار ، الظروف العملية للتجربة .

يظهر في أنظمة المعايرات المذكورة عدد من الاتزانات المتنافسة (competing equilibria) ، التي تُنمّن بالخطوات التالية :



حيث M^{n+} هو الأيون الفلزي ، و Y^z المادة المعايرة . وستعتبر أهمية كل من التأثيرات المبينة في المعادلة (١٦ - ١) ، وفقاً لظروف التجربة العملية . وعموماً ، فإن عملية تكون مشتقات معقد الكلاية - الفلز تعد مؤثراً ثانوياً ، وسوف لا يُنظر إليه بالتفصيل .

تأثير pH على الاتزان pH Effect

يمكن ملاحظة دور أيون الهيدروجين في المعايرات المذكورة ، بالرجوع إلى المعادلة (١٦ - ١) ، فهو يعمل تماماً كعمل الأيون الفلزي ؛ إذ يتنافس بشكل مباشر مع هذا الأيون للتفاعل مع العامل المُعاير EDTA . ولذلك ، فإن الأيونات العنصرية التي تكون معقدات ضعيفة مع EDTA (فلزات المجموعة I في الجدول ١٥ - ٥) يجب أن تُعاير في محاليل قاعدية ، في حين أن الفلزات التي تكون معقدات أكثر استقراراً يمكن معايرتها في محاليل حامضية .

فإذا أُعطيت القيمة $[Y]$ لتُعبّر عن مجموع تراكيز صور EDTA الحرة (غير المتعقدة) في المحلول ، فيمكن بذلك كتابة المعادلة التالية :

$$(٢-١٦) \quad [Y^4] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] = [Y]$$

وبإعادة ترتيب تعابير ثوابت الاتزان المبينة في المعادلات من (١٥ - ١٣) حتى (١٦ - ١٥) ، بحيث يُكتب بالاشكال التي تُعطي قيم كل من :

$$[Y^4] ، [HY^{3-}] ، [H_2Y^{2-}] ، [H_3Y^-] ، [H_4Y] \quad (\text{فمثلاً ، نجد أن } [H_3Y^-][H^+] = [H_4Y]) ، \text{ وبالتعويض عن } K_1$$

قيم هذه المقادير في المعادلة (١٦ - ٢) ، مع حذف جميع صور EDTA من المعادلة ، ما عدا الصورة $[Y^4]$ ، تتج المعادلة التالية :

$$(٣-١٦) \quad [Y^4] + \frac{[H^+][Y^4]}{K_4} + \frac{[Y^4][H^+]^2}{K_4K_3} + \frac{[Y^4][H^+]^3}{K_4K_3K_2} + \frac{[Y^4][H^+]^4}{K_4K_3K_2K_1} = [Y]$$

ويقسمة المعادلة (١٦ - ٣) على المقدار $[Y^{4-}]$ ينتج أن :

$$1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2 K_1} = \frac{[Y]}{[Y^{4-}]} \quad (١٦ - ٤)$$

هذا ويمكن ربط المقدارين $[Y]$ و $[Y^{4-}]$ بمقدار جديد كما يلي :

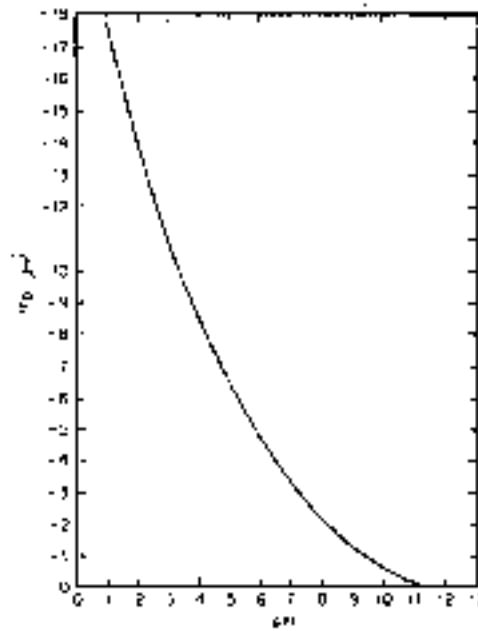
$$[Y^{4-}] = \alpha [Y]$$

حيث α تمثل الجزء (الكسر) fraction المداً على قيمة الصورة $[Y^{4-}]$ من مجموع تراكيز صور EDTA كلها .
وهكذا فلحساب الجزء الموجود في المحلول على الصورة $[Y^{4-}]$ عند أي قيمة pH ، فإن المعادلة (١٦ - ٤) ستكتب على النحو التالي :

$$1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2 K_1} = \frac{1}{\alpha} \quad (١٦ - ٦)$$

وباستعمال قيم مختلفة لتركيز أيون الهيدروجين ، والتعويض عن ثوابت الاتزان بقيمتها ، فيمكن بذلك حساب

قيم α ، أو الجزء الذي يتواجد في المحلول على الصورة Y^{4-} ، بدلالة pH . ولقد وضحت هذه العلاقة في الشكل ١٦ - ١ .



الشكل ١٦ - ١ : قيم α بدلالة pH في محلول EDTA

pH	α	pH	α
٢.٠	$١٠^{-١٠} \times ٣.٧$	٧.٠	$١٠^{-١٠} \times ٤.٨$
٣.٠	$١٠^{-١٠} \times ٢.٥$	٨.٠	$١٠^{-١٠} \times ٥.٤$
٤.٠	$١٠^{-١٠} \times ٣.٦$	٩.٠	$١٠^{-١٠} \times ٥.٢$
٥.٠	$١٠^{-١٠} \times ٣.٥$	١٠.٠	$١٠^{-١٠} \times ٣.٥$
٦.٠	$١٠^{-١٠} \times ٢.٢$	١١.٠	$١٠^{-١٠} \times ٨.٥$
		١٢.٠	$١٠^{-١٠} \times ٩.٨$

وحيث أن EDTA مستواجد في المحلول على صور أخرى (غير الصورة Y^{4-}) كما نقصت قيمة pH ، فمن المفيد معرفة تركيز كل من هذه الصُور ، عند أي قيمة من قيم pH . هذا ، ويمكن اشتقاق المعادلات التي تعطي قيمة الجزء الذي يتواجد في المحلول ، على أي صورة من صور EDTA المختلفة ، بدلالة كل من تركيز أيون الهيدروجين ، وثابت الاتزان ، وذلك بطريقة مشابهة للطريقة التي اشتُقت بها قيمة α_1 . ولقد حُصت هذه المعادلات ، في الجدول ١٦ - ١ . ونجدر الإشارة إلى أن الرقم المكتوب أسفل القيمة α لكل صورة من صور EDTA ، يُعبر عن عدد أيونات الهيدروجين المصاحبة لهذه الصورة .

الجدول ١٦ - ١ : ملخص للمعادلات التي تعطي قيم α لصور EDTA المختلفة .

$$\frac{[Y^{3-}]}{[Y]'} = \alpha_0 \quad (\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [Y^{4-}])$$

$$1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4K_3K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4K_3K_2K_1} = \frac{1}{\alpha_0}$$

$$\frac{[HY^{3-}]}{[Y]'} = \alpha_1 \quad (\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [HY^{4-}])$$

$$1 + \frac{K_4}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_1} = \frac{1}{\alpha_1}$$

$$\frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y]'} = \alpha_2 \quad (\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_2Y^{4-}])$$

$$1 + \frac{K_4K_3}{[H^+]^2} + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2K_1} = \frac{1}{\alpha_2}$$

$$\frac{[H_3Y^-]}{[Y]} = \alpha_3 \quad (\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_3Y^{3-}])$$

$$1 + \frac{K_4K_3K_2}{[H^+]^3} + \frac{K_2K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{1}{\alpha_3}$$

$$\frac{[H_4Y]}{[Y]} = \alpha_4 \quad (\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_4Y^{2-}])$$

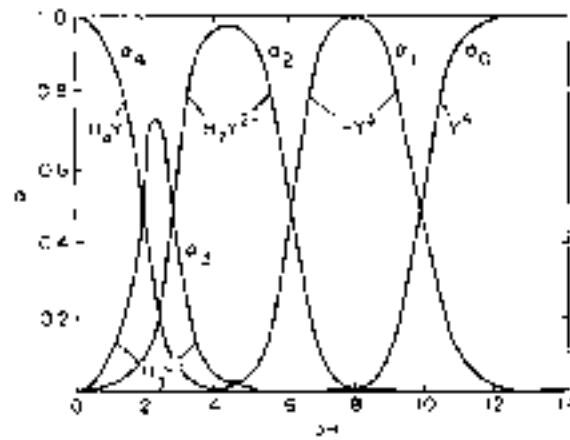
$$1 + \frac{K_2K_3K_2K_1}{[H^+]^4} + \frac{K_3K_2K_1}{[H^+]^3} + \frac{K_2K_1}{[H^+]^2} + \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{1}{\alpha_4}$$

وحيث أن قيم α تعبر عن الجزء الخاص بكل صورة من صور EDTA عند pH معينة ، فإن مجموع قيم α للصورة كلها عند pH ثابتة تساوي ١ ، أي أن :

$$(٧-١٦)$$

$$1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5$$

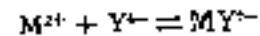
وعند رسم قيم α بدلالة pH بيانياً ، تنتج منحنيات كالمبينة في الشكل ١٦ - ٢ . ويظهر من هذا الشكل أن صورة EDTA الغالبة في المحلول عند $pH < ١٠$ هي $[Y^{4-}]$ ، أما في مدى pH من ٦ إلى ١٠ فتغلب الصورة $[HY^{3-}]$ ، وتغلب الصورة $[H_2Y^{2-}]$ في المدى من ٣ إلى ٦ ، والصورة $[H_3Y^{-}]$ في المدى من ٢ إلى ٣ ، أما الصورة $[H_4Y]$ فتكون هي الغالبة عند $pH > ٢$.



الشكل ١٦ - ٢: قيم α_1 ، α_2 ، α_3 ، α_4 ، α_5 بدلالة pH لمحلول EDTA .

ومن الجدير بالذكر ، أن معرفة قيم α وتطبيقاتها على الإتزان ، لا تقتصر فقط على حالة EDTA ومشتقاتها ، بل تنعدها إلى جميع حالات الأحماض متعددة البروتونات (polyprotic acids) والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية . ويمكن اشتقاق معادلات الإتزان ، والأشكال البيانية ، لجميع حالات الأحماض والقواعد المذكورة ، وكذلك استخدام هذه المعادلات لحساب قيم pH ، ومكونات محاليلها ، أو محاليل أملاحها . ويبيّن الملحق ٧ أشكالاً بيانية لتعدد مراحل الإتزان في بعض المركبات ، حيث H_3PO_4 يمثل واحداً منها (انظر كذلك الملاحظة الهامشية المبينة في الصفحة ١٨٤ في الفصل الثامن) .

ولقد بُيّنَت قيم ثوابت التكوّن المشتقة لمُعَقَّد فلز - EDTA ، على تركيز الصورة $[Y^{4-}]$ في المحلول ، وذلك على النحو التالي :



$$(٨-١٦)$$

$$\frac{[MY^{2-}]}{[Y^{4-}][M^{2+}]} = K_s$$

وحيث أن $[Y^{4-}]_{\text{ح}} = [Y^{4-}]$

فإن المعادلة (٨-١٦) تصبح كما يلي :

(٩ - ١٦)

$$\frac{[MY^{n-4}]}{[Y][M^{2+}]} = K_4$$

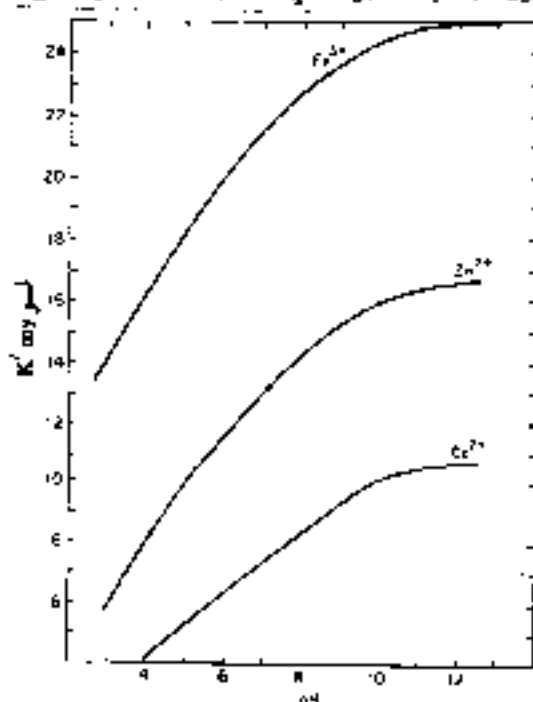
وباعانة ترتيب المعادلة (٩ - ١٦) ينتج أن :

(١٠ - ١٦)

$$\frac{[MY^{n-4}]}{[Y][M^{2+}]} = K_{Y'} = \alpha_4 K_4$$

حيث $K_{Y'}$ هو ثابت (التكوّن أو الاستقرار) مشروط Conditional Constant ، ويتغير بدلالة α_4 (وهكذا بدلالة pH أيضاً) ، كذلك فإن $[Y']$ تعطي تركيز محلول EDTA (بالصيغة) في المخلوط . ويمكن بهذه المعادلة (١٠ - ١٦) حساب مدى فعالية القابلية لحدوث التفاعل (بين الأيون الفلزّي و EDTA) عند pH معينة ، شريطة أن يكون تأثير pH على الإتزان هو الخطوة المتنافسة الوحيدة .

ولنفرض مثلاً ، معايرة مخلوط من Ca^{2+} ، Zn^{2+} ، Fe^{3+} (بنسبة ١ : ١ : ١) مع EDTA ويمكن الحصول على قيم لو (ثوابت الاستقرار) لمعقدات هذه الفلزّات مع EDTA من الجدول ١٥ - ٥ ، وهذه القيم هي : ١٠٫٧ ، ١٦٫٥ ، ٢٥٫١ على التوالي . هذا ويمكن حساب الثوابت المشروطة لمعقدات هذه الأيونات مع EDTA بدلالة pH وذلك باستخدام كل من قيم α_4 المشتقة من الشكل ١٦ - ١ ، وقيم لو (ثوابت الاستقرار) ، والمعادلة (١٠ - ١٦) . وتبين المنحنيات الموضّحة في الشكل ١٦ - ٣ ، العلاقة بين لو (ثوابت التكوّن المشروطة) للمعقدات المذكورة عند قيم pH مختلفة . وتجدر الإشارة هنا ، إلى أن تأثير pH هو الذي أخذ بعين الاعتبار فقط ، أما في الحالات التي تكون فيها النسبة بين مكونات المخلوط غير النسبة المذكورة فيجب أن يؤخذ في الاعتبار أيضاً تأثير فعل الكتلة لكل من هذه الأيونات .



الشكل ١٦ - ٣ : تغير ثوابت التكوّن المشروطة لمعقدات فلز - EDTA بدلالة pH تأثير pH على المتصلة .

ويظهر من الشكل ١٦ - ٣ أنه عند قيمة $pH = ١٠$ أو أكثر ، أن الأيونات Ca^{2+} و Zn^{2+} و Fe^{3+} متعاير كمجموعة واحدة . وفي الوقت نفسه ، فإن الإمكانية متوافرة للمفصلة في هذه المعايرة (وذلك لأن معقدات هذه الفلزّات تتدرّج بالنسبة لتباينها على النحو التالي : $(EDTA \cdot Fe(III)) < (EDTA \cdot Zn(II)) < (EDTA \cdot Ca(II))$) شريطة استخدام أسلوب

تقني مناسب ، لتابعة هذه المعايرة ، مع استمرار إضافة المعايير وكلما نقصت قيمة pH المحلول ، فإن استقرار المعقد EDTA-Ca يقل بسرعة ، إلى درجة يجب أن يصبح عندها بالإمكان معايرة Zn^{2+} و Fe^{3+} كمجموعة واحدة ، بوجود Ca^{2+} ، وذلك عند pH من ٤ حتى ٦ . وإذا نقصت قيمة pH المحلول حتى المدى من ٢ إلى ٣ ، فإن ذلك يؤدي إلى هبوط حاد في استقرار المعقد EDTA-Zn(II) ، وهكذا ، فمعايير في هذه الحالة Fe^{3+} فقط .

فإذا كان الخليط المراد تعيين فلزاته يتكون من $Ca(NO_3)_2$ ، $Zn(NO_3)_2$ ، $Fe(NO_3)_3$ ، وزيدت pH المحلول هذا الخليط إلى ١٠ باستخدام NaOH ، فإن Fe(III) سيتترسب بشكل كمي على صورة أكسيد مائي hydrous oxide . وحيث أن Zn(II) أيون أمفوتيري فإن جزءاً منه سيتترسب أيضاً على صورة أكسيد مائي ، وسيظل الأيون Ca(II) في المحلول . ونوعاً لذلك ، فإن تأثير pH ليس هو الوحيد المسؤول عن المعايرة ، ويجب أن نحور الثابت المشروط ليعبر أيضاً عن تأثير التسمية (hydrolysis effect) . ومن الناحية العملية يمكن منع الترسيب بإضافة متصلة ligand من نوع آخر غير EDTA إلى المحلول فيضاف للمخلوط المعايرة ، المحلول المنظم NH_4Cl-NH_3 الذي سيحافظ على الأيونات Zn(II) لتظل في المحلول عند pH ١٠ ، إذ يمنع هذا المحلول المنظم أيون الخارصين يجعله على شكل معقد خارصين - أمونيا . ويتطلب الإبقاء على الأيون Fe(III) في المحلول عند pH ١٠ وجود أحد المتصلات القوية ، ولهذا السبب فإن Fe(III) سوف لا يُعاير (أو سيعاير في حالات نادرة فقط) عند هذه الظروف القاعدية للمخلوط .

تأثير التسمية Hydrolysis Effect

إن زيادة pH المحلول ستؤدي إلى ظروف تنمياً عندها الأيون الفلزّي ، الأمر الذي سيؤدي بالتالي إلى تخفيض الثابت المشروط . وعليه فهناك قيمة مثلى لرقم الهيدروجين ، يجب أن يُعاير عندها الأيون الفلزّي ، ونعين قيمة pH المثلى هذه بالاعتماد على كل من pH المحلول التي يحدث عندها التسمية ، وثابت استقرار المعقد المتكون من الفلز والمادة المعايرة ، وعلى قيمة (أوقييم) K_d لعامل التخلابة المعايير .

هذا ويمكن تمثيل تقيوء فلز ثنائي التكافؤ كما يلي :



وفي الوقت نفسه ، فإن المادة الصلبة الناتجة ستكون في اتزان مع أيوناتها على النحو التالي :



وبافتراض أن التركيب المضبوط للأكاسيد المماهة سيكون على صورة هيدروكسيدات بسيطة (والتي ليست هي الحالة دائماً) ، فيمكن التعبير عن حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات بالمعادلة التالية :

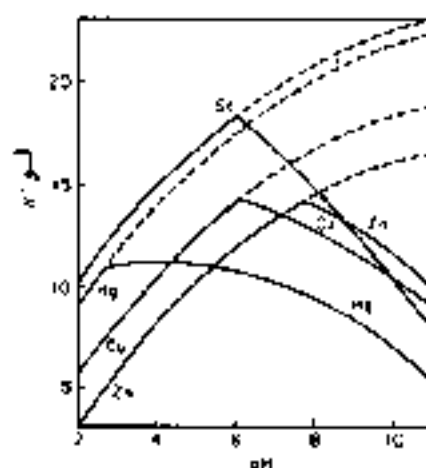
$$[OH^-]^2 [M^{2+}] = K_{sp}$$

أو أن ،

$$\frac{[K_w]^2 [M^{2+}]}{[H_3O^+]^2} = K_{sp}$$

وبين المعادلة (١٦ - ١٣) العلاقة بين الثابت المشروط K' و pH المحلول ، مع الأخذ في الاعتبار تأثير pH المعاكس على كل من التميؤ وقدرة المعابر للعمل كمادة كالأية .

ويوضح الشكل ١٦ - ٥ المنحنيات المحسوبة نظرياً للعلاقة بين K' و pH من المعادلة (١٦ - ١٣) ، وذلك لأربعة أيونات فلزية مختلفة . [هذا ويجب أن نُحَوِّر المعادلة (١٦ - ١٣) عند حساب المنحنى الخاص بالأيون Sc (III) ، لأن المعادلة اشتُقَّت أصلاً للأيونات الفلزية ثنائية التكافؤ .] ونشير اختلوط المتقطعة في الشكل ١٦ - ٥ إلى علاقة K' مع pH على افتراض أن التميؤ لا يحدث ويظهر من المعلومات المبينة في الشكل ١٦ - ٥ أن قيمة pH المثلى المتوقعة لمعايرة كل من Sc (III) ، Cu (II) ، Hg (II) ، Zn (II) ستكون ٦ ، ٣ ، ٦ ، ٧٫٥ على التوالي .



الشكل ١٦ - ٥ : تغير قيم K' (ثابت الاستقرار المشروط) بدلالة pH وذلك بوجود EDTA : تأثير التميؤ .

[مأخوذة من : (C.N. Reilly, R.W. Schmid, and F.S. Sadek, J.Chem. Ed., 36, 555 (1959))]

وبين الجدول ١٦ - ٢ مقارنة بين قيم ثوابت الاستقرار المشروطة وقيم ثوابت الاستقرار الديناميكية thermodynamic stability constants ، وذلك عند pH المثلى للمعايرة . هذا ، وتجدر ملاحظة أن التدرج في قيم استقرار معقدات الفلزات المبينة في الجدول ١٦ - ٢ قد تغير عند المعايرة على الشروط المثلى وذلك بسبب تأثير التميؤ .

الجدول ١٦ - ٢ : مقارنة بين ثوابت الاستقرار المشروط وثوابت الاستقرار الديناميكية الحرارية عند قيم pH المثلى وذلك لتوضيح أثر التميؤ

الأيون الفلزي	K' لو (الديناميكي الحراري)	K لو (المشروط)
Sc ³⁺	٢٣٫١	١٨٫٤
Hg ²⁺	٢١٫٨	١١٫٩
Cu ²⁺	١٨٫٧٩	١٤٫١
Zn ²⁺	١٦٫٥	١٤٫٠

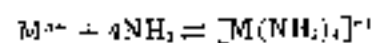
هذا ، ومن الصعب اشتقاق المعادلات المضبوطة التي نصف تأثير التميؤ ، وذلك لأن طبيعة تفاعلات التميؤ هذه ما زالت غير مفهومة بشكل واضح ، حتى أن الحالات التي تكون فيها نواتج التميؤ معروفة بالضبط ، غالباً ما تكون قيم ثوابت الاتزان فيها غير معروفة . ومهما يكن من أمر ، فإنه من المعتاد أن يلاحظ توافق محلول من الناحية النوعية بين تأثيرات التميؤ المحسوبة نظرياً وتلك المشاهدة عملياً .

تأثير المتصلة Ligand Effect

يمكن الحصول على قيمة معينة لـ pH في محلول ما بإضافة محلول منظم له . وفي الوقت نفسه ، فإن المحاليل المنظمة تحوي مكونات يمكنها أن تعمل كمستصلات منافسة لعامل المتعقد الأصلي . وكنموذج للمحاليل المنظمة نذكر محلول أمونيا - أمونيوم المنظم ، حيث تتوافر الامكانية بوجود هذا المحلول لتكوين معقدات الفلز - الأمونيا . ونعني إضافة المتصلة المنافسة أيضاً على منع تميؤ الأيونات الفلزية .

وبالرجوع إلى المعادلة (١٦ - ١) ، يمكن استنتاج أن وجود مستصلات منافسة يؤدي إلى نقص في تركيز الأيون الفلزي الحر ، وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل قيمة الثابت المشروط .

ويمكن حساب تأثير المتصلة بطريقة عمالة لتأثير pH . فإذا افترضنا أن M^{n+} هو الأيون الفلزي المراد معايرته ، وأن الأمونيا هي المتصلة المنافسة ، وأن الحد الأعلى لتناسق الفلز مع الأمونيا هو ٤ ؛ فيمكن كتابة تفاعل التناسق التالي على خطوات :



كذلك يمكن التعبير عن ثوابت اتزان هذه الخطوات بالمقادير K_1 ، K_2 ، K_3 ، K_4 .

فإذا كان $[M]$ هو تركيز الأيون الفلزي الحر ، M^{n+} ، في المحلول ، فإن التركيز الكلي $[M]'$ لهذا الأيون الفلزي سيعطى بالمعادلة التالية :

$$[M] = \beta_0 [M'] \quad (١٦ - ١٤)$$

حيث β_0 تمثل الجزء من التركيز الكلي للأيون الفلزي الموجود في المحلول على صورة أيون فلزي حر* .

وتشبه الطريقة الرياضية لاشتقاق قيمة β_0 ، طريقة اشتقاق قيمة α ، وهكذا ، فمن تعابير ثوابت الاتزان لمعادلات الفلز - الأمونيا ، ومن المعادلة :

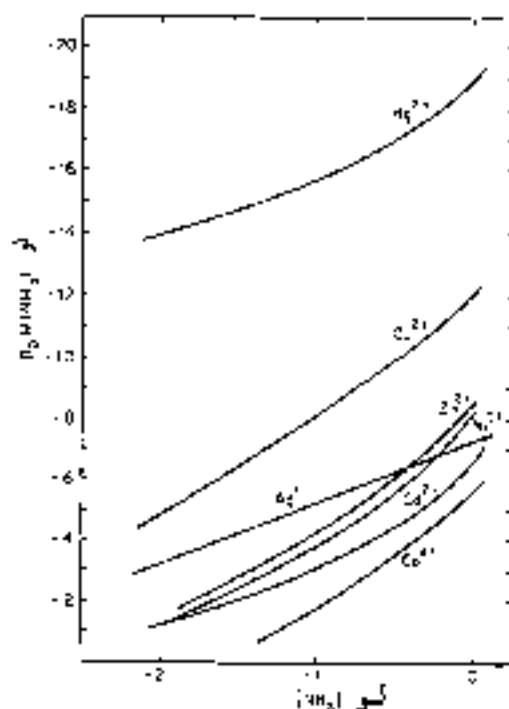
$$[M(NH_3)_4] + [M(NH_3)_3] + [M(NH_3)_2] + [M(NH_3)] + [M] = [M]'$$

* استخدم الرمز β بدلاً من الرمز α وذلك لتجنب الالتباس . كذلك فإن β_0 تشير إلى الجزء الذي يمثل تركيز الأيون الفلزي غير التناسق ، في حين أن β تشير إلى الجزء الذي يمثل الأيون الفلزي التناسق مع أربع مستصلات .

يمكن استنتاج أن :

$$(١٥ - ١٦) \quad {}^1[\text{NH}_3] K_1 K_2 K_3 K_4 + {}^2[\text{NH}_3] K_3 K_2 K_1 + {}^3[\text{NH}_3] K_2 K_3 + [\text{NH}_3] K_1 + 1 = \frac{1}{\beta_0} = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}]}$$

فإذا كانت ثوابت الاتزان للمخطوات الأربع معروفة فيمكن حساب قيم β_0 بدلالة تركيز المتصلة (انظر الشكل ١٦ - ٦) . وكلما زاد استقرار معقد الفلز - الأمونيا أو كلما زاد تركيز الأمونيا ، فإن تركيز الأيون الفلزّي الحر ينقص ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في الثابت المشروط لمعقد الفلز المشتق من الفلز والمعاير .



الشكل ١٦ - ٦ : تأثير تركيز متصلة الأمونيا على β_0

ومن الجدير بالذكر أنه يمكن ملاحظة تأثير المتصلة المنافسة فقط ، على ثابت الاتزان بدمج المعادلتين (١٦ - ١٥) و (١٦ - ٨) معاً لتنتج المعادلة التالية :

$$(١٦ - ١٦) \quad \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{M}]} = K_{M'} = \beta_0 K_4$$

حيث $K_{M'}$ هو ثابت مشروط يتضمن تأثير المتصلة المنافسة في المحلول و $[\text{M}]$ هو تركيز الأيون الفلزّي الصيغي في المحلول . ويمكن تطبيق هذه الحسابات على أي متصلة منافسة أخرى ، شريطة أن تكون خطوات الاتزان معروفة . وهكذا فيمكن بهذه الطريقة معالجة تكوين معقدات الهيدروكسيد التي تعد خطوة تحضيرية لتأثير التحيؤ .

$$[Zn^{2+}] = 0.100 \text{ ص}$$

$$0.10 \times 4.68 \times 0.100 = \beta_1 [Zn^{2+}] = [ZnY^{2-}]$$

$$0.10 \times 4.68 = [Zn^{2+}]$$

$$0.33 = pZn$$

عند إضافة ٢٥٠ مل EDTA :

$$0.1 \text{ مل} \times 0.100 \text{ ص} = 0.01 \text{ ملي مول } Zn^{2+} \text{ (عند البداية)}$$

$$\frac{0.01 \text{ ملي مول EDTA (الكمية المضافة)}}{0.01 \text{ ملي مول } Zn^{2-} \text{ (الكمية الفائضة)}} = \frac{0.100 \text{ ص} \times 0.01 \text{ مل}}{0.01 \text{ مل}}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} = \frac{0.01 \text{ ملي مول}}{0.01 \text{ مل}} = 0.333 \text{ ص}$$

حيث $C_{Zn^{2+}}$ هي مجموع تراكيز أصناف Zn^{2+} غير المرتبطة مع EDTA وقد افترضنا هنا أن المعقد $EDTA-Zn$ لا يتفكك مطلقاً ، وحيث أن ثابت تكون هذا المعقد كبير جداً ، فهذا الافتراض معقول . ويمكن حساب قيمة $[Zn^{2+}]$ من المعادلة (١٦ - ١٤) على النحو التالي :

$$0.10 \times 3.3 \times 0.10 \times 4.68 = [Zn^{2+}]$$

$$0.10 \times 1.54 = [Zn^{2+}]$$

$$0.81 = pZn$$

هذا ، ويمكن حساب pZn عند أي نقطة ، قبل الوصول لنقطة التكافؤ ، بالطريقة نفسها ، ولكن يجب تجنب التقريب المذكور أعلاه في الحسابات ، عند النقاط القريبة من نقطة التكافؤ ، حيث يبدأ تركيز أيون الخارصين بالتقصان بسرعة كبيرة .

عند إضافة ٥٠٠ مل EDTA : إن نقطة التكافؤ تكون قد وصلت عند هذا الحد من الإضافة ، وسيكون الحجم الكلي للمحلول عند هذه النقطة ١٠٠ مل . وحيث أن ثابت تكون المعقد كبير فإن كمية المعقد المتفككة تكون صغيرة جداً لدرجة يمكن إهمالها بالمقارنة بتركيز المعقد غير المتفكك . ولذلك فإن ،

$$0.100 \text{ ص} \times 0.01 \text{ مل} = \frac{0.01 \text{ مل} \times 0.01 \text{ مل}}{0.01 \text{ مل}} \cong [ZnY^{2-}] = C_{ZnY^{2-}}$$

وعلاوة على ذلك ، فيمكن القول وتقريباً ممتاز أن تركيز EDTA الحرة (غير المرتبطة) في المحلول يساوي تركيز أيونات الخارصين غير المرتبطة مع EDTA ، أو أن ،

$$[Zn^{2+}]' = [Y']$$

وبالتعويض في المعادلة (١٦ - ١٧) ، (أنظر المثال ١٦ - ١ لحساب قيمة α) ينتج أن :

$$\frac{0.0005}{[Zn^{2+}]' [Zn^{2+}]'} = 10^{-10} \times 4.68 \times 10^{-10} \times 3.55 \times 10^{-10} \times 3.2$$

$$\text{أي أن } [Zn^{2+}]' = 10^{-10} \times 3.2 \text{ حـ}$$

ونحسب كمية $[Zn^{2+}]$ الحرة في المحلول من المعادلة (١٦ - ١٤) ، فينتج أن ، $[Zn^{2+}] = 10^{-10} \times 4.68 \times$

$$10^{-10} \times 3.2$$

$$10^{-10} \times 1.44 = [Zn^{2+}]$$

$$10.8 = p_{Zn}$$

عند إضافة ٧.٥٠ مل EDTA :

$$7.50 \text{ مل} \times 0.01 \text{ ص} = 7.50 \text{ ملي مول EDTA (الكمية المضافة)}$$

$$\frac{5.00 \text{ ملي مول } Zn^{2+} \text{ (عند البداية)}}{7.50 \text{ ملي مول EDTA (الكمية الفائضة)}} = 0.01 \text{ ص} \times \frac{5.00 \text{ مل}}{12.5 \text{ مل}}$$

$$C_{Y^{4-}} = [Y^{4-}] = \frac{2.50 \text{ ملي مول}}{12.5 \text{ مل}} = 0.200 \text{ حـ}$$

كذلك فإن ،

$$C_{Zn^{2+}} = [ZnY^{2-}] = \frac{5.00 \text{ ملي مول}}{12.5 \text{ مل}} = 0.400 \text{ حـ}$$

وبالتعويض في المعادلة ١٦ - ١٧ ينتج أن :

$$\frac{0.400}{0.400 \times [Zn^{2+}]'} = 10^{-10} \times 4.68 \times 10^{-10} \times 3.55 \times 10^{-10} \times 3.2$$

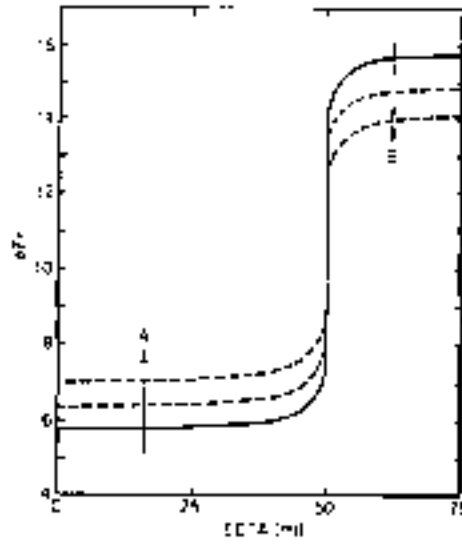
$$10^{-10} \times 3.2 \times 3.76 = [Zn^{2+}]'$$

وبالتعويض في المعادلة ١٦ - ١٤ ينتج أن :

$$10^{-10} \times 3.76 \times 10^{-10} \times 4.68 = [Zn^{2+}]$$

$$10^{-10} \times 1.76 = [Zn^{2+}]$$

$$15.75 = p_{Zn}$$



الشكل ١٦ - ٧ : منحنى معايرة $Zn(II)$ مع EDTA الخط المتصل : يُمثّل المنحنى المحسوب لمعايرة 5.0×10^{-3} مل من 0.0100 ص (II) مع 0.0100 ص EDTA عند $pH = 10$. الخط المنقطع : يُمثّل تأثير المتغيرات على منحنى المعايرة . (أ) يُمثّل تأثير زيادة تركيز المتصلة المنافسة (ب) تُمثّل تأثير نقص pH المعايرة .

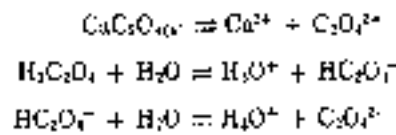
يوضح الشكل ١٦ - ٧ منحنى معايرة (محسوب نظرياً) Zn^{2+} مع EDTA ، عند $pH = 10$ ، باستخدام محلول أموني منظم . ويوضح هذا الشكل أيضاً ، كلاً من تأثير المتصلة المنافسة ، وتأثير pH ، على المعايرة ، وذلك من الناحية النوعية فقط . وكلما ازداد تركيز المتصلة المنافسة (NH_4) ، فإن جزء منحنى المعايرة ، الذي يسبق نقطة التكافؤ ، سيرتفع إلى أعلى . وبالعكس ، فإن زيادة pH المعايرة ، تؤدي إلى انخفاض جزء منحنى المعايرة ، الذي يلي نقطة التكافؤ إلى أسفل . وعليه ، فإذا أجريت المعايرة عند pH أقل من قيمة pH المثلى ، وبوجود متصلة منافسة قوية ، فإن مقدار التعرّف في قيمة pM عند منطقة نقطة التكافؤ ، سينخفض بكمية كبيرة . وربما يكون هذا الانخفاض كبيراً ، إلى حد يصبح عنده مقدار التعرّف في قيمة pM قليلاً جداً ، أو معدوماً . ومع أن الشكل ١٦ - ٧ يبين هذا التأثير من الناحية النوعية ، إلا أن وصفه كمياً يمكن بسهولة ، وذلك بتغيير الظروف العملية المستخدمة في الأمثلة ١٦ - ١ و ١٦ - ٢ .

ونجدر الإشارة إلى أنه اعتمد على التأثيرات المذكورة سابقاً مجتمعة ، وذلك عند اشتقاق قيم pH الصغرى المقترحة (المبينة في الشكل ١٥ - ٢) لأجراء معايرات فعالة لتلايونات الفلزية

أمثلة أخرى على حسابات منحنى المعايرة Other Examples

لا يقتصر مفهوم الثابت المشروط والحسابات المتعلقة به على معايرات الأيونات الفلزية مع EDTA فقط . وعموماً ، فيمكن توسيع دائرة هذه الحسابات لتشمل أنواعاً أخرى من أنظمة الاتزان في المعقدات ، ويوضح المثالان التاليان بعضاً من هذه الحسابات .

المثال ١٦ - ٣ : احسب ذائبية CaC_2O_4 في محلول pH له ٢ $\text{K}_{sp} = 4 \times 10^{-9}$ ، $\text{K}_{a1} = 9 \times 10^{-2}$ ، $\text{K}_{a2} = 4 \times 10^{-5}$. لا يعد مثل هذا المحلول نظاماً بسيطاً بالنسبة لحاصل الإذابة ، ذلك لأن CaC_2O_4 هو ملح لحمض ضعيف متعدد البروتونات . ولذلك فيمكن كتابة خطوات الاتزان في محلول هذا الملح على النحو التالي :



كذلك ، فإن تعابير ثوابت الاتزان لهذه الخطوات هي :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}] = 4 \times 10^{-9} = \text{K}_{sp}$$

$$\frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 9 \times 10^{-2} = \text{K}_{a1}$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 4 \times 10^{-5} = \text{K}_{a2}$$

وبما أن ،

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \text{ (الذائبة)}$$

$$S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

حيث S تمثل قيمة الجزء الخاص بالصف $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ من مجموع تراكيز أصناف الأكسالات (مجموع C) الموجودة بالمحلول أو أن :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = S \text{ مجموع}$$

هذا ويمكن استنتاج [انظر المعادلتين (١٦-٢) و (١٦-٦)] أن

$$1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{K}_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{K}_{a1}\text{K}_{a2}} = \frac{1}{S}$$

أو أن ،

$$S = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{K}_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{K}_{a1}\text{K}_{a2}}}$$

ولذلك ،

$$1 - \left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}K_{a2}} \right] (S) (S) = 10^{-10} \times 400$$

$$1 - \left[1 + \frac{(10^{-10} \times 400)}{10^{-10} \times 0.90} + \frac{(10^{-10} \times 400)}{10^{-10} \times 6.3 \times 10^{-8} \times 0.90} \right] S = 10^{-10} \times 400$$

$$10^{-10} \times 3.27 = S$$

وإذا أهملت قيمة pH ، فإن الدائنية المحسوبة من Ksp ستكون : $\frac{1}{4}(10^{-10} \times 400) = 10^{-10} \times 100$

المثال ١٦ - ٤ : احسب التركيز بالجزئية لكل صنف من أصناف الفوسفات الموجودة في محلولها عند pH مقدارها ٨.٠ ، علمًا بأن تركيز الفوسفات الكلي ١.٠ ص .

يظهر في الملحق VI شكلاً بيّن منحنى توزيع H_3PO_4 في محلوله (يُبين التغير في قيم α بدلالة pH المحلول) . يمكن من هذا الشكل ، استنتاج أن الصنفين H_3PO_4 و PO_4^{3-} يكاد أن يكونا معدومين ، وأن $\alpha_2 = 0.48$ ، $\alpha_3 = 0.0072$. وحيث أن مجموع $C = 1.0$ ، $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 1.0$ (ونجد ملاحظة أن تراكيز كل من H_3PO_4 و PO_4^{3-} قد أهملت) ، فإن تراكيز الأصناف الرئيسية تكون :

$$[H_2PO_4^-] = 0.72$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0.48$$

وستكون هذه هي تراكيز NaH_2PO_4 و $NaHPO_4$ التي نلزم لتحضير محلول منظم pH له ٨.٠ . ولذلك فإن الرسم الجاني الذي يوضح توزيع أصناف الأحماض (أو القواعد) الضعيفة ، يمكن استخدامه للتنبؤ بتراكيز المحاليل المنظمة المحضرة من هذه الأحماض وأملأها .

الأسئلة Questions

- ١ - اذكر المتغيرات العملية التي يجب أن نعدّل حتى نتحسن انتقائية معايرات EDTA
- ٢ - اشرح لماذا يكون تركيز Ca^{2+} الحر بوجود EDTA في محلول حامضي أكبر منه في محلول أموني .
- ٣ - اشرح لماذا تكون أكسدة Fe^{2+} بوجود EDTA أسهل منها في غيابها .
- ٤ - ما المقصود بتأثير التميؤ ؟
- ٥ - ما دلالة α ؟
- ٦ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α لحامض الفوسفوريك .
- ٧ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α لحامض الفوسفوريك .
- ٨ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α لحامض الفوسفوريك .

- ٩ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α لحامض الفوسفوريك .
- ١٠ - استخدم المعادلات المشتقة في الأسئلة من ٦ حتى ٩ لرسم التغير في قيمة α مع pH بيانياً . ما دلالة هذا الرسم البياني ؟
- ١١ - ما دلالة β ؟
- ١٢ - ارسم بيانياً نموذجياً لمنحنى معايرة يبين العلاقة بين التغير في قيمة pH المحلول ، وحجم (مل) المعاير EDTA .
 أ - وضح تأثير pH على شكل منحنى المعايرة .
 ب - وضح تأثير NH_3 (افترض تكوّن المعقد فلز - NH_3) على منحنى المعايرة عند تراكيز مختلفة من NH_3 .
 ج - وضح تأثير التخفيف على منحنى المعايرة .
 د - بافتراض أن المحلول يحوي خليطاً من أيونين فلزيين مختلفين ؛ وضح تأثير الفرق بين قيم K لكل من معقدي الفلز EDTA

Problems

المسائل

- *١ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Cu^{2+} ، بدلالة التغير في pH (من ٣ - ١١) متجاهلاً كل من تأثير التميوء والتصلبة .
- *٢ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Cu^{2+} بوجود محلول منظم أموني عند $\text{pH} = ١٠$ (افترض أن $[\text{NH}_3] = ١٠٠ \text{ م } \text{ج})$.
- *٣ - بين بحساب ثوابت التكوّن المشروطة أن Cd^{2+} يمكن أن يُعاير مع EDTA بوجود Mg^{2+} عند $\text{pH} = ٥$ (افترض أن كل من تأثير التميوء وتأثير التصلبة المتنافسة مهملان) .
- ٤ - بين بحساب ثوابت التكوّن المشروطة أن Th^{4+} يمكن أن يُعاير بوجود Nd^{3+} عند $\text{pH} = ٣$ (افترض أن كل من تأثير التميوء وتأثير التصلبة المتنافسة مهملان) .
- *٥ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Hg^{2+} في مدى pH من ٢ إلى ٨ ، باعتبار تأثير كل من pH والتميوء . ما قيمة pH المثلى لنجاح معايرة Hg^{2+} مع EDTA . $K_{sp} \text{Hg(OH)}_2 = ١٠ \times ١٠^{-٢١}$
- ٦ - احسب منحنى معايرة Cd^{2+} مع EDTA عند $\text{pH} = ١٠$ ، عندما يكون $[\text{NH}_3] = ١٠^{-١} \text{ م } \text{ج}$ ، وذلك برسم pCd مع حجم (مل) المعاير بيانياً . افترض أن ٤٠ مل من $١٠^{-١} \text{ م } \text{ج}$ Cd^{2+} هي التي ستعاير مع $١٠^{-١} \text{ م } \text{ج}$ EDTA . احسب منحنى المعايرة تحت الظروف السابقة نفسها ما عدا استخدام $[\text{NH}_3] = ١٠^{-١} \text{ م } \text{ج}$. ارسم ثانية المنحنيين معاً ، وشرح تأثير تركيز NH_3 على منحنى المعايرة .

الفصل السابع عشر

المبادئ الأساسية للطرق الطيفية الضوئية (المطيافية)

Fundamental Principles of Optical Spectroscopy

مقدمة Introduction

يعد امتصاص وانبعاث الطاقة الإشعاعية (radiant energy) بواسطة الجزيئات والذرات ، الأساس الذي بنيت عليه كثير من الطرق الكيميائية التحليلية . وتفسير النتائج التي يحصل عليها ، يمكن الوصول إلى معلومات تخص كلاً من التحاليل النوعية والكمية . ومن الناحية النوعية ، فإن مواضع خطوط (Lines) أو أشرطة (bands) الامتصاص أو الانبعاث التي تظهر في الطيف الكهرومغناطيسي (electromagnetic spectrum) تعمل كمؤشرات لوجود مادة معينة . أما من الناحية الكمية ، فيقاس مدى شدة (intensity) خطوط أو أشرطة الامتصاص والانبعاث نفسها لكل من المادة المجهولة والمادة القياسية . ويُعَيَّن تركيز المادة المجهولة بالاستعانة بهذه المعلومات .

وتُترجم البيانات التي يُحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني لطاقة الإشعاع الممتصة أو المنبعثة بدلالة مواضعها في الطيف الكهرومغناطيسي . ويُعرَّف هذا الرسم البياني بالطيف (spectrum) . وتقاس مواضع حدوث الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات الطول الموجي (Wavelength).

مناطق الطيف الكهرومغناطيسي Regions of the Electromagnetic Spectrum

تتضمن الطرق الطيفية الضوئية (optical spectroscopy) مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ، الممتدة بين ١٠٠ أنجستروم (١٢٤ إلكترون فولت) و ٤٠٠ ميكرومتر (٣.١ × ١٠^{-٦} إلكترون فولت) . ولقد أدرجت مناطق الطيف الكهرومغناطيسي في الجدول (١٧-١) جنباً إلى جنب مع أنواع الاطياف المصاحبة لها . ويحدث ، عند أطوال موجية أقصر من طول موجة الأشعة فوق البنفسجية الفراغية vacuum ultraviolet ، فعل متبادل بين الأنوية nuclear interaction ، الأمر الذي يؤدي إلى أمواج تعرف بالأشعة السينية (x-rays) ، وأشعة جاما (γ-rays) . وأما مناطق الموجات الطويلة على الطرف الآخر من الطيف الكهرومغناطيسي ، فتُعرف بمناطق الأمواج الدقيقة (الميكرونية) microwaves وأمواج الراديو radiowaves (وتتضمن منطقة كل من الرنين الإلكتروني المغناطيسي ، والرنين النووي المغناطيسي electron and nuclear magnetic resonance) حيث تلاحظ الحركة البديارية precession للالكترونات غير المزدوجة (المفردة) unpaired وبعض الأنوية .

هذا ويُقسَّم الطيف إلى سلسلة من المناطق ، يتأخر كل منها نوع الامتصاص أو الانبعاث الحاصل . فمثلاً ، تحدث انتقالات الكترونية electronic transitions للذرات أو الجزيئات في المنطقة فوق البنفسجية ، أما في المنطقة تحت الحمراء فتظهر اهتزازات جزيئية molecular vibrations .

الجدول ١٧ - ١ مناطق الطيف الكهر ومغناطيسي

المنطقة	حدود تفرق الموجي (الوحدات الشائعة) ^(١)	حدود العدد الموجي (سم ^{-١})	حدود التردد ^(٢) (هيرتز Hz)
الأشعة السينية	١٠ ^{-١٠} - ١٠ ^{-٨} أنجستروم		١٠ ^{١٦} - ١٠ ^{١٨}
فوق البنفسجية البعيدة (الفوقية)	١٠ - ٢٠٠ نانومتر		١٠ ^{١٦} - ١٠ ^{١٧}
فوق البنفسجية القريبة	٢٠٠ - ٤٠٠ نانومتر		١٠ ^{١٥} - ١٠ ^{١٦} × ٧٥
المرئية	٤٠٠ - ٧٥٠ نانومتر	١٣٠٠٠ - ٢٥٠٠٠	١٠ ^{١٤} × ٧.٥ - ١٠ ^{١٥} × ٤.٣
تحت الحمراء القريبة	٧٥٠ - ١.٥ ميكرومتر	٤٠٠٠ - ١٣٠٠	١٠ ^{١٤} × ٤.٣ - ١٠ ^{١٥} × ١.٢
تحت الحمراء المتوسطة	١.٥ - ٥٠ ميكرومتر	٢٠٠ - ٤٠٠٠	١٠ ^{١٤} × ١.٢ - ١٠ ^{١٥} × ٧.٥
تحت الحمراء البعيدة	٥٠ - ١٠٠٠ ميكرومتر	١٠ - ٢٠٠	١٠ ^{١٣} × ٧.٥ - ١٠ ^{١٤} × ١.٢
الوحدات الدقيقة (الميكرونية)	١ - ١٠٠ سم	١٠ - ١٠٠	١٠ ^{١٢} - ١٠ ^{١٣}
موجات الراديو	١ - ١٠٠٠ متر		١٠ ^{١١} - ١٠ ^{١٢}

(١) يعبر عن مواضع المناظر غالباً بهذه الوحدات .

(ب) محسوبة من العلاقة $\frac{c}{\lambda} = \nu$

وحدات القياس Units of Measurement

يمكن التعبير عن مواضع الامتصاص أو الانبعاث في الطيف الكهر ومغناطيسي بثلاث وحدات مختلفة : وحدات الطول الموجي ، λ ، وحدات التردد frequency ، وحدات الطاقة ، ووحدات الطول الموجي ، هي المستمرة وأجزاءها الأصغر subdivisions هي : ملي ميكرون (10^{-6} سم) ، نانومتر (nm ، 10^{-9} سم) ، أنجستروم (Å ، 10^{-10} سم) ، ميكرومتر (10^{-6} سم) . أما وحدات التردد فهي ، دورة في الثانية ، cycles per second أو هيرتز (Hz) ؛ ووحدات الطاقة هي ، إلكترون فولت (eV) ، كيلو فولت (KeV ، ميغا فولت (MeV) أو كالوري (Cal) ، كيلو كالوري (K cal) . وكذلك فإن وحدات العدد الموجي هي سم^{-١} والايروج ergs . ويبين الجدول ١٧ - ٢ معاملات التحويل Conversion factors بين الوحدات المختلفة للطاقة .

الجدول ١٧ - ٢ معاملات تحويل وحدات الطاقة

الوحدة	ايروج / جزي	سم ^{-١}	كالوري / مول	إلكترون فولت / جزي
إلكترون فولت	1.602×10^{-19}	8.065×10^{-8}	2.304×10^{-23}	١
١ كالوري / مول	4.184×10^{-21}	2.304×10^{-5}	١	2.304×10^{-23}
١ سم ^{-١}	1.986×10^{-23}	١	4.184×10^{-5}	1.24×10^{-4}
١ ايروج / جزي	١	8.065×10^{-8}	2.304×10^{-23}	6.24×10^{18}

❖ يُفضل استخدام النانومتر على الملي ميكرون .

وحيث أن عمليتي الامتصاص والانبعاث تخضعان لقوانين الكم (تتميز كل ذرة أو جزيء بمستويات طاقة ذرية أو جزيئية محددة) ، فإنه يمكن ربط علاقات بين الطاقة والتردد وطول الموجه . ويعبر عن العلاقة بين الطاقة والتردد بالمعادلة التالية :

$$E = h\nu \quad (1-17)$$

حيث E طاقة الفوتون photon (الكم الضوئي) المنبعث أو الممتص بالايرجات ، h ثابت بلانك Planck's Constant وهو 6.626×10^{-34} إرج/ثانية ، ν التردد بالهيرتز Hz . ويرتبط التردد مع الطول بدلالة سرعة الضوء ، c ، بالمعادلة التالية :

$$c = \nu \times \lambda \quad (2-17) \quad C = (3 \times 10^{10} \text{ سم/ثانية})$$

وبتعميق المعادلة (2-17) في المعادلة (1-17) نتج العلاقة التالية

$$\frac{hc}{\lambda} = E \quad (3-17)$$

وإذا قيس λ بالمستمرات فإن ،

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (4-17)$$

حيث وحدات ν هي سم⁻¹ (مقلوب السنتيمتر أو كايسر Kayser) وهكذا فإن المعادلة التالية ، تعطي العلاقة النهائية المطلوبة لتحويل الوحدات بعضها من بعض :

$$E = hc\nu \quad (5-17)$$

ونجدر الملاحظة أنه بزيادة الطاقة ينقص الطول الموجي ، وبالعكس ، فإن الطاقة تتناسب طردياً مع التردد . ومن المعتاد أن تُختار الوحدات ، بحيث يكون من الأسهل استخدام الأعداد في التماثل وفي الحسابات . ومن الأسهل أن يُحدد موضع ما في المنطقة المرئية ، باستخدام الانجستروم أو النانومتر بدلاً من وحدات التردد . فالحقول مثلاً ، بأن هذا الموضع يُقابل ٢٠٠٠ انجستروم أو ٢٠٠ نانومتر يكون أسهل بكثير من استخدام القيمة 5×10^{14} هيرتز مثلاً .

مثال ١-٧ : حول ٢٠٠٠ انجستروم إلى كل من سم ، سم⁻¹ ، الكترون فولت ، إرج ، كالوري ، هيرتز Hz .
التحويل المطلوب

$$\begin{aligned} \text{انجستروم} \leftarrow \text{سم} \quad 2000 \text{ انجستروم} &= 2000 \times 10^{-8} \text{ انجستروم} \\ 2000 \times 10^{-8} \text{ انجستروم} &= 2000 \times 10^{-8} \text{ سم} \\ \text{سم} \leftarrow \text{سم}^{-1} &= \frac{1}{2000 \times 10^{-8} \text{ سم}} = 50000 \times 10^8 \text{ سم}^{-1} \\ \text{سم}^{-1} &= \frac{1}{\text{سم}} \end{aligned}$$

* لم يتضمن معامل التحويل جميع الأرقام المعنوية

$$\text{سم}^{-1} \leftarrow \text{الكثرون فولت} = \frac{5000 \times 10^3 \text{ سم}^{-1}}{6.2 \times 10^3 \text{ سم}^{-1}} = 6.2 \times 10^3 \text{ سم}^{-1} \leftarrow \text{الكثرون فولت} = 6.2 \times 10^3 \text{ سم}^{-1} \leftarrow \text{الكثرون فولت}$$

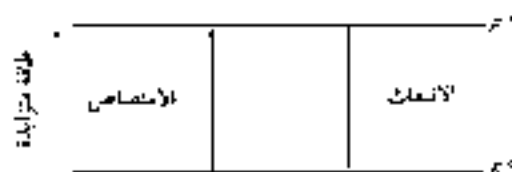
$$\frac{ch}{\lambda} = E \quad \text{سم}^{-1} \leftarrow \text{إبرج} \quad E_{\text{إبرج}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ ج} \times 3.0 \times 10^8 \text{ م/ثانية}}{1.0 \times 10^{-10} \text{ م}} = 1.98 \times 10^{-16} \text{ ج} \leftarrow \text{إبرج/جزيء}$$

$$\text{الكثرون فولت} \leftarrow \text{كالوري} \quad 6.2 \times 10^3 \text{ فولت} \times 23.06 \text{ كالوري/مول}^{-1} = 1.43 \times 10^5 \text{ كالوري/مول}^{-1} \leftarrow \text{الكثرون فولت}$$

$$\text{سم}^{-1} \leftarrow \text{هيرتز} \quad 1.0 \times 10^5 \text{ سم}^{-1} = \nu \times \lambda \quad \nu = \frac{1.0 \times 10^5 \text{ سم}^{-1}}{1.0 \times 10^{-10} \text{ م}} = 1.0 \times 10^{15} \text{ هيرتز}$$

امتصاص وانبعاث الاشعاع الكهر ومغناطيسي

عندما تمتص ذرة أو جزيء كمية من الطاقة فانها سيرتقبان إلى حالة طاقة التهييج (excited state). ومن الممكن أن ينشأ مستوى طاقة محدد لكل حالة تهييج ، وستكون مستويات الطاقة الممكنة مميزة لذرة أو جزيء معينين . ويُعْطَل الشكل ١٧ - ١ مخططاً بسيطاً لمستوى طاقة الذرات أو الجزيئات . ويُعْطَل الخطان الأفقيان مستوى طاقة داخل الذرة أو الجزيء ، حيث تُعَبَّر E^0 عن الحالة الإلكترونية الأدنى (أو حالة الأساس) ground electronic state ، و E^* تُعَبَّر عن حالة التهييج الإلكترونية . وبمقدور الإلكترون الانتقال من المستوى E^0 إلى مستوى E^* ، إذا زُوِدَ بكمية من الطاقة على شكل ضوء أو حرارة . وعليه ، فامتصاص الطاقة يؤدي إلى وضع الذرة أو الجزيء في حالة التهييج .



الشكل ١٧ - ١ : رسم تخطيطي لمستوى طاقة بسيط E^0 ، مستوى الطاقة السفلي E^* ، مستوى الطاقة العلوي .

وحال وصول الذرة أو الجزيء إلى حالة التهييج ، يصبح بإمكانها التخلص من الطاقة الزائدة عن طريق عدد من العمليات . أولاً ، من الممكن أن تُصطَلِّبَ الدقائق المنشَّطة energetic particles بجزيئات المذيب ، أو أي جزيئات أخرى ، وبالتالي فإن طاقتها الزائدة تنتقل إلى الوسط المحيط بها . ثانياً ، من الممكن أن تُفقد الذرات أو الجزيئات فعاليتها ، باصلاق عدد من الفوتونات (انبعاث) مكافئ لفرق الطاقة بين المستويين E^* و E^0 . وفي كلتا الحالتين السابقتين ، فسيتهيئ المطاف بالذرة أو الجزيء إلى حالة الإلكترونية الأدنى أو حالة الأساس .

ويؤدي امتصاص محلول بيرمتجنات البوتاسيوم مثلاً للضوء الأبيض ، إلى تولُّن هذا المحلول باللون الأرجواني . ويتيح هذا اللون بسبب امتصاص المحلول للمكون الأخضر من اللون الأبيض ، وبالتالي فإن المكونين الناقذين الأحمر والأزرق سيمتزجان ، الأمر الذي يؤدي إلى تكون المحلول اللون الأرجواني . وحيث أن المكون الأخضر هو الذي امتص ، فإن الفرق في الطاقة بين المستويين E^* و E^0 يُناظر حوالي ٥٠٠٠ أنجستروم ، أو حوالي ٣.٨ إلكترون فولت . وبالمثل ، فعند تسخين الصوديوم تتهيج ذراته (E^* إلى E^0) وبالتالي ، ينبعث من ذرات الصوديوم المتهيجة الضوء الأصفر الذي يُناظر موجة طولها حوالي ٦٠٠٠ أنجستروم (حوالي ٣.٠ إلكترون فولت) . وهكذا فإن الفرق الجوهرى بين الانبعاث والامتصاص ، هو أن فقدان الإلكترون لفعاليتها يؤدي إلى انبعاث الطاقة ، في حين أن ارتفاع الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى يؤدي إلى امتصاص الطاقة .

وتتطلب حركة الإلكترون من E^0 إلى E^* (امتصاص) إضافة طاقة ، والطاقة اللازمة لهذا الانتقال تساوي الفرق بين طاقتي هذين المستويين . ويحدث العكس في حالة الانبعاث ، ففيها يفقد الإلكترون فعاليتها بانتقاله من E^* إلى E^0 حيث يتصاحب ذلك بانبعاث الفوتونات . وستكون طاقة الاشعاع المنبعثة مكافئة للفرق بين E^* و E^0 .

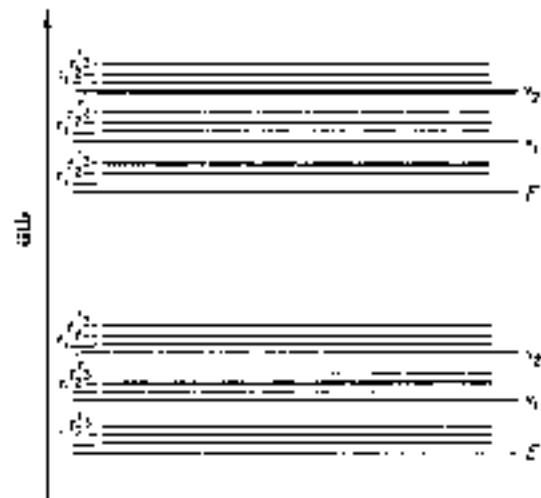
والاسئلة التي يجب أن تُسأل عند هذا الحد : ما النتائج العملية هذه الانتقالات ؟ ما نوع الأطياف التي يُحصل عليها ، وما المظاهر الطبيعية لها ؟

الفرق بين الأطياف الجزيئية والذرية من حيث المنشأ والمظهر

Differences in the Origin and Appearance of Molecular and Atomic Spectra

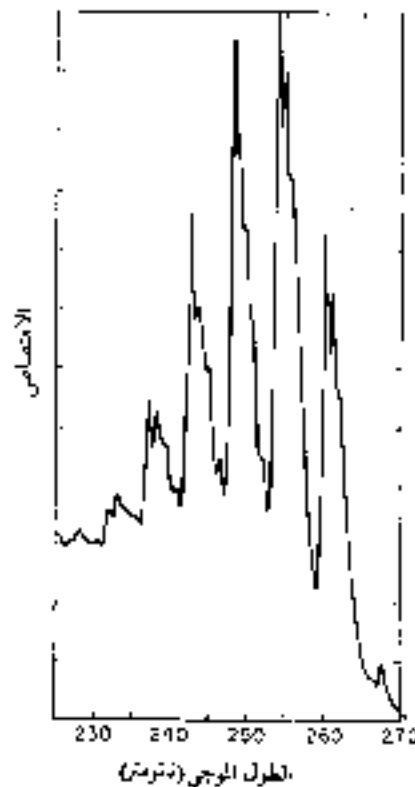
إن بإمكان الذرات في الجزيء أن تهتز وتدور بالنسبة لبعضها بعضاً . وتتناز كل من الاهتزازات والدورانات بحالات طاقة محددة ، وتكون الفرق في الطاقة بين المستويات العليا والدنيا في هذه الحالات ، يكون أقل منه في حالة الانتقالات الإلكترونية . فيوجد فوق كل مستوى طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية (أنظر الشكل ١٧ - ٢) . ومن هنا يمكن استنتاج أن الانتقالات الإلكترونية تتطلب أكبر قدر من الطاقة ، في حين أن الانتقالات الدورانية تتطلب أقل قدر من الطاقة .

هذا ومن الممكن حدوث انتقالات من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية المتعددة الموجودة في الحالة الإلكترونية الأدنى إلى مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية المناظرة لها والموجودة في حالة التهييج الإلكترونية . ولهذا السبب ، فإن الطيف الناتج عن الجزيئات يظهر عربضاً ويدعى هذا النوع ، الأطياف المشربطية (band spectra) ،



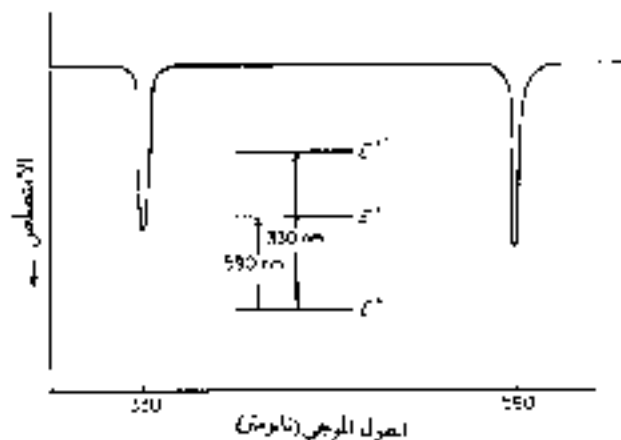
الشكل ١٧ - ٣ : رسم تخطيطي لمستويات الطاقة الجزيئية . يظهر في الرسم كل من مستويات الطاقة الإلكترونية (E) ، ومستويات طاقة الاهتزاز (V) ، ومستويات طاقة الدوران (r) .

وذلك لأنه ينتج عن مجموعة من الانتقالات المذكورة سلسلة من الخطوط التي تُكوّن الشريط . ولتوضيح هذا ، فقد أُعطي طيف امتصاص بخار البترين في الشكل ١٧ - ٣ . وتُقابل كل قمة (peak) في هذا الطيف انتقالاً من مستويات اهتزازية مختلفة بين حالتي الطاقة الإلكترونيتين E^0 و E^* . وعلاوة على ذلك ، فإن عدد الانتقالات يفوق إلى حد كبير عدد القمم التي تظهر في الطيف ، وذلك لأن انطيف (مقياس الطيف) الذي استُخدم لمشاهدة هذا الطيف الشريطي ليس قادراً على التفريق بين الانتقالات ، وإظهار كل منها منفصلة عن الأخرى .



الشكل ١٧ - ٣ : طيف امتصاص بخار البترين

أما في حالة الذرات ، فمن الواضح أنها لا تستطيع الاهتزاز أو الدوران مثل الجزيئات . وهكذا ، فإنه لا يوجد في الذرة مستويات طاقة اهتزازية أو دورانية . والانتقال بين مستويات الطاقة في ذرة ما يؤدي إلى ظهور خطوط حادة (sharp lines) كما يظهر في الطيف المبين في الشكل ١٧ - ٤ . ويمثل هذا الشكل طيف الامتصاص لبخار الصوديوم بجانب مخطط جزئي لمستويات طاقته . وتُعرف الأطياف التي تنشأ من الذرات بالأطياف الخطية (line spectra).



الشكل ١٧ - ٤ : طيف امتصاص بخار الصوديوم

وعلى هذا ، فيصبح من السهل تحديد فيها إذا كان الإشعاع الممتص أو المنبعث بواسطة أحد الأصناف هو من الجزيئات أو من الذرات . فالجزيء كما ذكر سابقاً ، يُعطي طيفاً شريطياً ، في حين أن الذرة تعطي طيفاً خطياً . وعلاوة على ذلك ، وحيث أن الفرق في الطاقة بين المستويات الإلكترونية للجزيئات والذرات يختلف من حالة إلى أخرى ، فمن الممكن استخدام مواضع هذه الأشرطة أو الخطوط لتحديد نوع الأصناف التي تعطي هذه الأطياف .

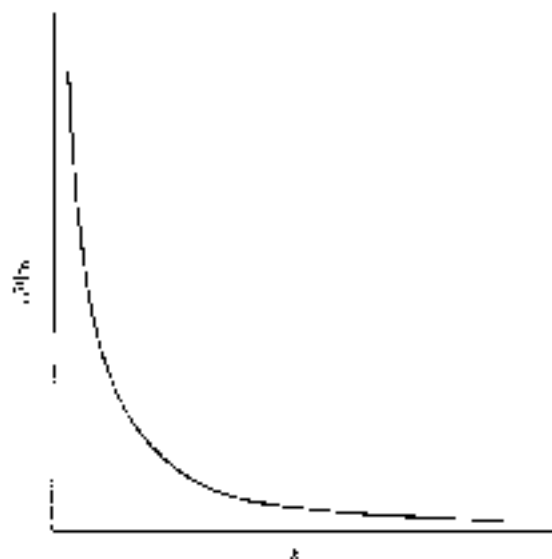
قانون بير : قانون القياس الضوئي (الفوتومترية) Beer's law: Law of Photometry

يعتمد الطرق الطيفية لتحليل الكيميائي على قانونين أساسيين . وينطبق هذان القانونان على التغير في القوة الإشعاعية لشعاع ضوئي أحادي اللون monochromatic ، مع تغيُّر كل من طول المسار الضوئي للعينة ، Sample (b) (pathlength) ، والتركيز ، c .

ويُنسب القانون الأول لوضعه بوجر Bouger . وينص هذا القانون ، على أنه كلما زاد سمك العينة التي تمتص الضوء ، فإن كمية الضوء النافذ من العينة ، والمقاسة على الطول الموجي للامتصاص ، تنقص .

وتُعرف قوة الإشعاع الوارد أحادي الموجة ، بالرمز P_0 . وتُعرف أيضاً قوة الإشعاع النافذ (أي كمية الإشعاع التي لا غتصها العينة) بالرمز P . فإذا رسمت العلاقة $\frac{P}{P_0}$ بيانياً ضد قبة b ، فسيُنتج منحنى مشابه للمنحنى المرسوم في

الشكل ١٧ - ٥ . ويُعطي هذا الرسم البياني الملاحظي العلاقة بين النسبة $\frac{P}{P_0}$ وقيمة b .

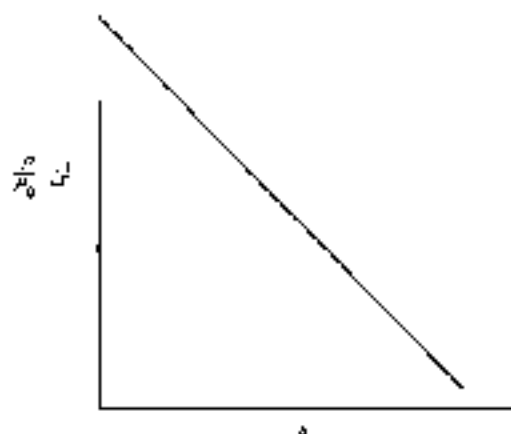


الشكل ١٧ - ٥ : رسم بياني للعلاقة $\frac{P}{P_0}$ ضد طول المسار الضوئي x .

أما المعادلة التي تصف المنحنى المبين في الشكل ١٧ - ٦ فتعطي على النحو التالي :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kx \quad (١٧ - ٦)$$

حيث k تمثل ثابت تناسب يتعلق بكمية الأشعاع الممتصة .



الشكل ١٧ - ٦ : رسم بياني للعلاقة $\ln \frac{P}{P_0}$ ضد طول المسار الضوئي x .

وهناك مصطلح آخر مفيد في هذا العدد وهو الانفاذية (transmittance) ، ويعرّف بالمعادلة التالية :

$$\frac{P}{P_0} = T \quad (١٧ - ٧)$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية للانفاذية $(T\%)$ هي حاصل الضرب $T \times 100\%$ ، أما المصطلح الموصى باستعماله فهو الامتصاص (A) (absorbance) ، ومن الممكن تعريفه بالمعادلة التالية :

$$A = -\log \frac{P}{P_0} \quad (17-8)$$

وينص القانون الثاني ، على أنه كلما زاد تركيز المحلول الذي يمتص الإشعاع ، فإن قوة الانفاذية المقيسة على الطول الموجي للامتصاص تنقص بشكل لوغاريتمي مكافئ لطول المسار الضوئي ويمبر عن هذا القانون بالمعادلة

$$\log \frac{P}{P_0} = -k'c \quad (17-9)$$

ومن ثم فإنه من الممكن استخدام المعادلة $(17-9)$ لربط التركيز مع النسبة $\frac{P}{P_0}$ ، حيث يرتبط الثابت k' مع شدة الامتصاص .

ويجمع المعادلتين $(17-9)$ و $(17-8)$ والتحويل إلى لوغاريتم الأساس ١٠ ، يمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$\log \frac{P}{P_0} = -k'hc \quad (17-10)$$

وبإدخال قيمة الامتصاص A (المعادلة $(17-8)$) في المعادلة $(17-10)$ يتم الحصول على قانون بير من العلاقة التالية :

$$k'hc = A \quad (17-11)$$

حيث تشير k' إلى امتصاصية (absorptivity) المادة المار فيها الضوء . ويعد هذا الثابت مقياساً نسبياً لشدة الامتصاص المركب ، ويعتمد بدوره على كل من المذيب ، والطول الموجي ، والوسط الكلي للعينة ، ولكنه في الوقت نفسه لا يعتمد على كل من طول مسار الضوء ، والتركيز .

وحيث أن كلا من مُصطلحي النسبة المئوية للانفاذية ، والامتصاص ، يُستخدمان بشكل واسع ، فيمكن ربطهما معاً بالعلاقة التالية :

$$A = -\log \frac{1}{100(T\%)} = 2 - \log T\% \quad (17-12)$$

وبناء على ما سبق ، فإن كلا من الامتصاص ، والنسبة المئوية للانفاذية ، والانفاذية لصف جزئي مُعَيَّن ، تعتمد على تركيز هذا الصف . هذا ويمكن استخدام أي من الوحدات لتعريف كل من طول المسار الضوئي والتركيز . حيث أن الامتصاص هو عدد لا بُدوي (dimensionless) ، فإن وحدات الامتصاصية هي معكوس حاصل ضرب وحدات طول المسار الضوئي في التركيز . فذا عُبر عن كل من طول المسار الضوئي والتركيز بالمستمرات ومول / لتر على التوالي ، فإن وحدات الامتصاصية هي لتر مول^{-١} سم^{-١} . وتُدعى الامتصاصية المحسوبة في هذه الحالة بالامتصاصية الجزيئية (المولارية) molar absorptivity ، ϵ ، وبالتالي فإن المعادلة $(17-11)$ تُصَحح على الشكل التالي :

$$\epsilon bc = A \quad (17-13)$$

المثال ١٧ - ٢ : إذا كانت الامتصاصية الجزيئية لمحلول مائي من مادة ملونة (E) ٣٢٠٠ عند ٥٢٥ نانومتر . احسب الامتصاص ، والنسبة المئوية للانفاذية لمحلول تركيزه ٣٤٠ × ١٠^{-٤} م^٣ ، وذلك عند استخدام خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم .

$$A - cbE = 3200 \text{ مول / لتر} \times 10 \text{ سم} \times 340 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}$$

$$A = 1.09$$

$$A = 1 - \%T$$

$$1.09 = 1 - \%T$$

$$- \%T = 1.09 - 1$$

المثال ١٧ - ٣ : انتيميسين antimycin مادة تجريبية كيميائية للفطريات ، وتظهر النهاية العظمى للامتصاص لهذه المادة . عند ٣٢٠ نانومتر . فإذا أعطى محلول هذا المركب ، تركيزه ١٩١ × ١٠^{-٤} م^٣ ، امتصاصاً مقداره ٠.٥٢ ، فاحسب الامتصاصية الجزيئية له (افترض أن طول المسار الضوئي يساوي ١ سم) .

$$cbE = A$$

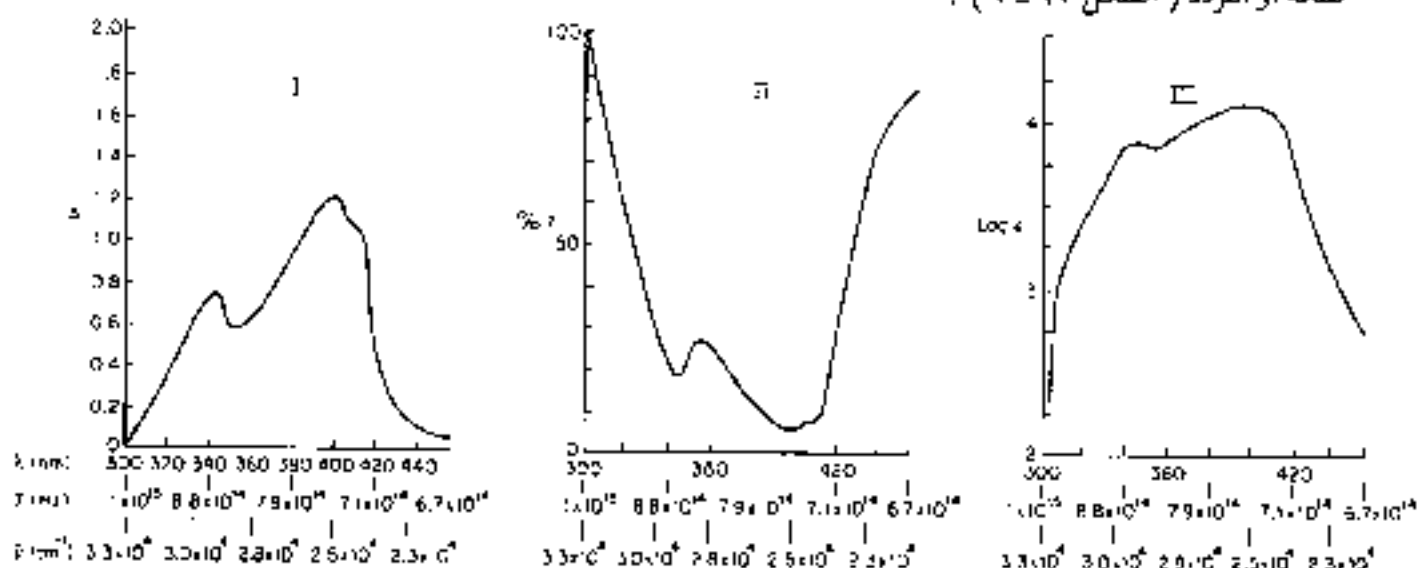
$$\frac{A}{cb} = E$$

$$E = \frac{0.52}{191 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر} \times 1 \text{ سم}} = 2670 \text{ لتر / مول} \cdot \text{سم}$$

Presentation of Data: The Spectrum and Concentration

طريقة عرض البيانات : الطيف والتركيز

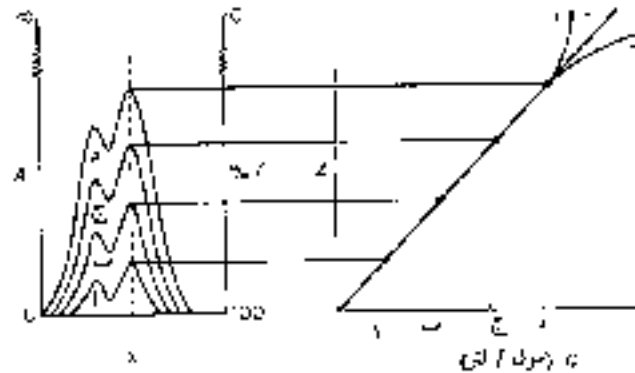
إن القاعدة في عرض الطيف يجب أن تتبع الرسم البياني للعلاقة بين الطاقة (المنبعثة أو الممتصة) ومقدار امتصاص الاشعاع . وأكثر الطرق شيوعاً هي رسم الامتصاص ، أو النسبة المئوية للانفاذية ، أو ، لو E ضد الطول الموجي ، أو الطاقة أو التردد (الشكل ١٧ - ٧) .



الشكل ١٧ - ٧ : طرق عرض البيانات الطيفية . (I) الامتصاص ضد الطاقة ؛ (II) النسبة المئوية للانفاذية ضد الطاقة ؛ (III) لو c ضد الطاقة .

وتُمثِّل منحنيات الامتصاص A ، ب ، ج ، د ، التي تُظهر في الشكل ١٧ - A ، الزيادة في التراكيز مادة العينة . ويزداد الامتصاص (A) بزيادة التراكيز ، في حين تقل النسبة المئوية للانفاذية $T\%$. ويُوضَّح هذا الشكل أيضاً مثلاً لرسم قانون بير بيانياً . ويظهر أن العلاقة خطية ، كما هو متوقع من قانون بير ، وذلك عند رسم قيم A ، مُقسمة على طول موجي بالقرب من النهاية العظمى للامتصاص ، ضد تراكيز كل من أ ، ب ، ج ، د . - ويمثِّل ميل هذا الخط الامتصاصية الجزيئية ، ϵ ، شريطة أن يكون طول المسار الضوئي 1 سم .

ويمكن استخدام منحنى تعبير يربط $T\%$ مع التركيز ، ولكن العيب في هذا المنحنى يتمثل في عدم إعطائه علاقة خطية .



الشكل ١٧ - A : علاقة الأطياف بالتراكيز . يمثل هذا الشكل تحويل البيانات الطيفية إلى علاقة قانون بير بيانياً . لاحظ أن الانحرافات يمكن أن تحدث في الاتجاه الموجب (-) أو الاتجاه السالب (+) .

Deviation from Beer's Law

الانحراف عن قانون بير

يُلاحظ الانحراف عن قانون بير ، عندما تكون العلاقة البيانية المُمثَّلة للتركيز مع الامتصاص لا خطية ، كما يظهر في الشكل ١٧ - A . فإذا كان الانحراف باتجاه المحور الرأسي ، فإنه يُعرَّف بالانحراف الموجب (positive deviation) ، في حين إذا الانحراف باتجاه المحور الأفقي فإنه يعرف بالانحراف السالب (negative deviation) . وفي أي من الحالتين ، فإن الالتزام الثام بقانون بير (بتناسب الامتصاص طردياً مع التركيز) غير موحود في جميع المناطق . ومع ذلك ، ففي معظم الحالات ، يوجد مدى من التراكيز تظهر فيه علاقة قانون بير خطية . وأهم العوامل التي تؤدي إلى الانحراف عن قانون بير هي :

- ١ - تأثير المحيط ، مثل درجة الحرارة ، والضغط ، والمذيب .
- ٢ - أخطاء آلية (instrumental errors) ، مثل الإشعاعات الشاردة (stray radiations) ، ومدى ثابت منبع الأشعاع (radiation source) ، والمكشاف (detector) ، ومُستقي الطول الموجي (Wavelength Selector) ، وضابط الفتحة (slit control) ، والكثرونيات الجهاز ، ومدى التوافق من الأجزاء الضوئية .
- ٣ - الانحرافات الكيميائية ، وتنضمن التغيرات في الاتزان الكيميائي مثل pH ، ووجود عوامل التعقّد ، والتنافس في تفاعلات الأيونات الفلزية ، والاعتماد على التركيز .
- ٤ - تغير معامل الانكسار في العينة .
- ٥ - اللا أحادية اللون في الأشعاع (nonmonochromaticity) .

إن المبدأ الأساسي للأجهزة المستخدمة للقياس في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي الضوئية هو مبدأ واحد . ولكن ، من الممكن أن تختلف بعض المكونات من آلة إلى أخرى ، طبقاً للمنطقة الضوئية المستخدمة في الدراسة . فمثلاً ، يعد اكتشاف المنطقة تحت الحمراء الذي يستجيب لتغيرات حرارية أكثر فعالية من الخلية الضوئية . ويعد اكتشاف الخلية الضوئية أكثر فائدة في المناطق فوق البنفسجية والمرئية .

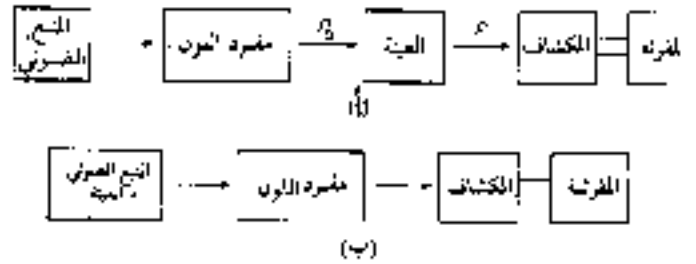
ويجب أن تكون جميع المكونات الضوئية شغافة بالنسبة لمنطقة الطيف التي تحت الدراسة . وهكذا ، فستُستخدم في مكونات الأجزاء الضوئية مواد مختلفة ، لتلائم هذه الأجزاء مع القياس في مناطق الطيف المختلفة .

ويمكن تقسيم الجهاز المستخدم إلى مجموعة من المكونات ، هي :

(أ) منبع إشعاع ، (ب) مُفرد اللون (monochromator) ، (جـ) وعاء العينة (sample container) ، (د) مكشاف . وفي جهاز الامتصاص ، تُفصل العينة عن منبع الإشعاع كما هو مبين في الشكل ١٧ - ١٩ . وبالمقابل ، فإن جهاز الانبعاث يجمع بين كل من المنبع و العينة في وحدة واحدة ، كما يظهر في الشكل ١٧ - ٩ ب .

وتُمثل الإشارة المسجلة في قياسات الامتصاص ، النسبة $\frac{P}{P_0}$ ، حيث P هي قوة الإشعاع أحادي اللون النافذ ، و

P_0 هي قوة الإشعاع الوارد ، أما في حالة قياسات الانبعاث ، فتُقاس شدة الإشعاع المنبعث .



الشكل ١٧ - ٩ : رسم تخطيطي لقياس الطيف (المطياف) Spectrometer.

(أ) مقياس الامتصاص (مطياف الامتصاص) ، (ب) مقياس طيف الانبعاث (مطياف الانبعاث)

Sources

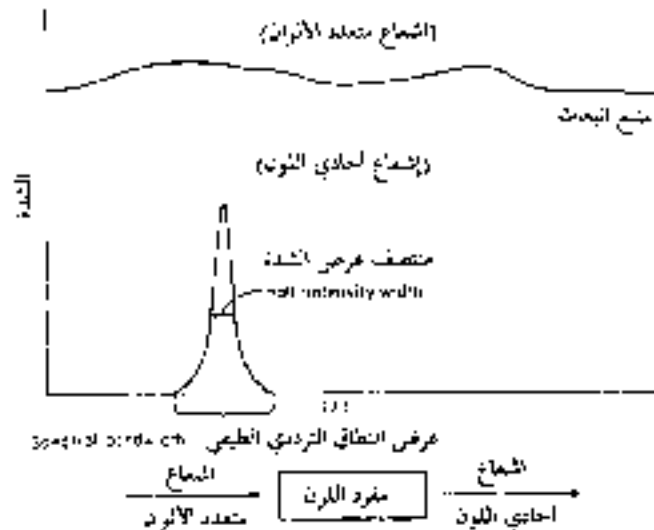
منابع الإشعاع

يجب أن تتوفر المتطلبات التالية في وحدة منبع الإشعاع الخاصة بمقياس طيف الامتصاص . أولاً ، يجب أن تكون الإشارة المنبعثة (P_0) في معظم الحالات على شكل إشعاع متصل (continuous radiation) ، وذلك في منطقة الطيف المدروسة . ثانياً ، يجب أن يكون مصدر الإشعاع مستقرًا . وثالثاً ، يجب أن تنبعث من المنبع الضوئي إشارة يمكن قياسها على طول منطقة الطيف المدروسة . ومن الناحية التالية ، فإن المنبع الذي يعطي شدة منتظمة (uniform intensity) على طول المنطقة المدروسة ، هو المنبع المفضل . ولكن من سوء الحظ ، فإن هذا المنبع المثالي ، غير متوافر ، ويجب أن تتوفر الاحتياطات التي نأخذ في الاعتبار تغيرات شدة المنبع ، ويتم ذلك بوضع إسفين أو حجاب قزحي (ms diaphragm) في عمر الإشعاع . والغرض من هذه الأدوات هو التحكم في الاستجابة الخطية للمكشافات على منطقة الطيف المدروسة كلها . وهناك طريقة أخرى ، لتغيير شدة منبع الإشعاع ، تتمثل في تغيير مقدار الطاقة الكهربائية التي تزود المنبع ، وذلك أثناء مسح (scanning) منطقة الطيف .

مُفَرِّد اللون Monochromator

يُستخدم مفرد اللون لفصل الأشعاع متعدد الألوان إلى صورة أحادية اللون مناسبة . وهناك مزايا عدة يمكن الحصول عليها باستخدام الأشعاع أحادي اللون . أولاً ، حيث أن قانون بير اعتمد في اشتقاقه على إشعاع أحادي اللون ، فإنه من المتوقع أن يكون الالتزام بقانون بير أقرب ما يمكن ، إذا تحققت المتطلبات الآلية للحصول على إشعاع أحادي اللون . ومن المزايا الأخرى أيضاً ، زيادة حساسية القياسات ، وكذلك نقص التداخل الناتج عن المركبات الغريبة .

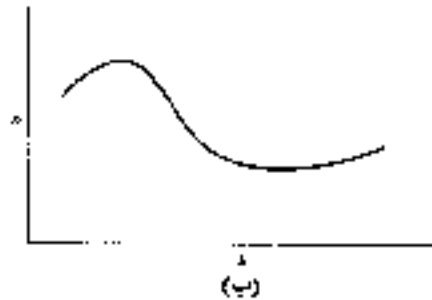
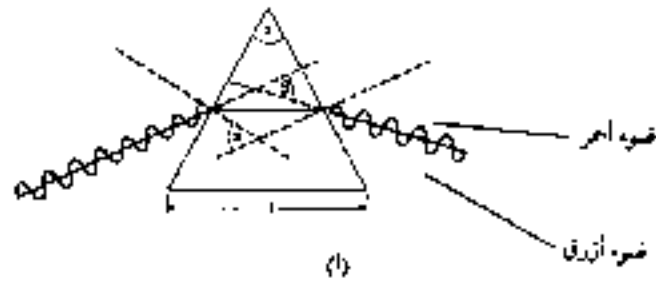
ويتضمن وحدة مُفَرِّد اللون ما يلي : (١) عدسة تركيز بؤري (focusing lens) (٢) فتحة دخول (entrance slit) (٣) أداة تشتيت (dispersing device) (٤) فتحة خروج (exit slit) . وتتحكم أداة التشتيت باختصاص أحادية اللون للأشعاع الوارد على العينة . ويوضح الشكل ١٧ - ١٠ عملية تحويل الأشعاع متعدد الألوان إلى إشعاع أحادي اللون . وتعتبر المنشورات ، والمُحزّزات (gratings) ، من أدوات التشتيت المفيدة . وهناك كذلك ، مُفَرِّدات لون يُستخدَم فيها المرشحات ، وذلك مثل الزجاج الملون ، ومرشحات التداخل ، (interference filters) ومرشحات المحلول (solution filters) . هذا ، ومن المعتاد أن تُنفذ مرشحات المحلول أطوالاً موجية ، تتميز بأشرطة ضيقة ، باستخدام مجموعة من المرشحات . والمأخذ على هذا الترتيب ، هو أن بعضاً من الطاقة تُعكس دائماً بواسطة المرشح ، وهكذا فإن شدة الحزمة الإشعاعية تنقص تبعاً لذلك .



الشكل ١٧ - ١٠ : مقارنة بين الأشعاع أحادي اللون ومتعدد الألوان . ان الأشعاع متعدد الألوان هو إشعاع الوارد إلى مُفَرِّد اللون ، بينما يكون الأشعاع أحادي اللون هو الطاقة النافذة عن طريق مُفَرِّد اللون (أنظر الرسم التخطيطي) .

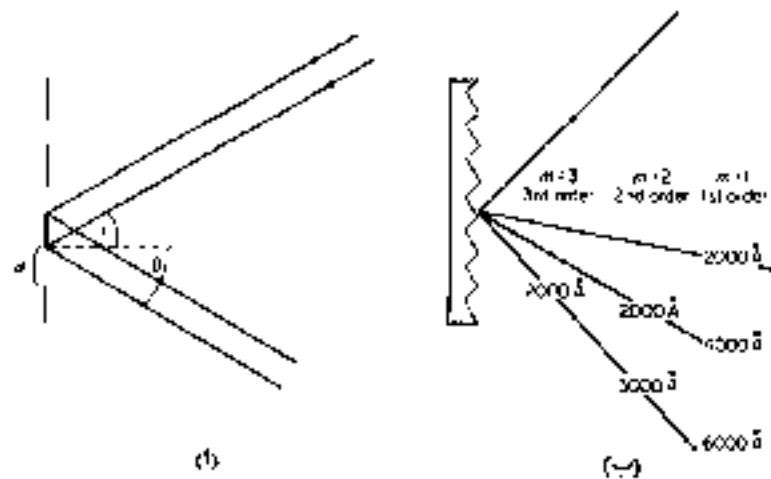
وأكثر الطرق رواجاً لتوليد إشعاع أحادي اللون هي التي تُستخدم فيها المنشورات والمُحزّزات . إذ تقوم المنشورات بفصل الضوء الأبيض إلى مكوناته ، عن طريق الانكسار ، وهذا موضح في الشكل ١٧ - ١١ . وتعتمد عملية فصل الأطوال الموجية المختلفة على التغير في معامل الانكسار لمادة المنشور بتغير الطول الموجي . وهكذا ، فإن تشتت الأطوال

الموجية المنفردة يكون تشتتاً لاخطياً ، أي أن مقدار الفصل بين طولين موجيين ، عند طاقة عالية ، يكون أقل منه ، لطولين موجيين ، في حالة طاقة منخفضة (أنظر الشكل ١٧ - ١١ ب)



الشكل ١٧ - ١١ : الفعل المتبادل بين المنشور والأشعاع . (أ) يبين الانكسار بواسطة المنشور ، حيث θ هي زاوية انكسار المنشور ، و θ هي زاوية الانكسار ، (ب) التغبّر في معامل الانكسار بدلالة الطول الموجي .

وتُحَضَّر المحرّزات بشقّ الحزوز (grooves) على سطح صفائح مثقّنة أو عاكسة للأشعاع . ومن الممكن أن يحتوي سطح نموذجي من هذه السطوح على خطوط تتراوح ما بين ٢٥٠٠ و ٦٠٠٠٠ خط/إنش ، ويكون المظهر الطبيعي لهذا السطح أساساً ، عبارة عن مجموعة من الخطوط المستقيمة المتوازية التي لا يمكن تمييزها . ويعمل المحرّز على مبدأ التداخل البناء (constructive interference) ، والتداخل الهدّام (destructive interference) للأشعاع (أنظر الشكل ١٧ - ١٢) . ومن المعيزات الرئيسية للمحرّز أنه يعطي تشتتاً خطياً بدلالة λ .



الشكل ١٧ - ١٢ : حيود الأشعاع بواسطة المحرّز . (أ) حيود الأشعاع ، حيث d هي المسافة بين الحزوز groove spacing ، θ زاوية الورود ، θ' زاوية الحيود ؛ (ب) الرتب المختلفة التي تظهر في الحيود .

وتمتاز الأجهزة التي تُستخدَم فيها المنشورات أو المحزّزات على الأجهزة التي تُستخدَم فيها المرشحات بميزتين رئيسيتين هما : أولاً ، يمكن استخدام أجهزة المنشورات أو المحزّزات لمسح طيف الامتصاص ، في حين أن أجهزة المرشحات تُستخدَم لقياس الامتصاص على طول موجي واحد . والميزة الثانية ، أن أجهزة المنشورات أو المحزّزات يكون بمقدورها إعطاء طيف أكثر تفصيلاً ، وذلك لما تتميز به من قوة تفريق (resolution) أعلى من تلك ، كذلك تعطي استجابة خطية للعلاقة بين الامتصاص والتركيز ، على مدى تركيز أوسع .

أوعية العينات Sample Containers

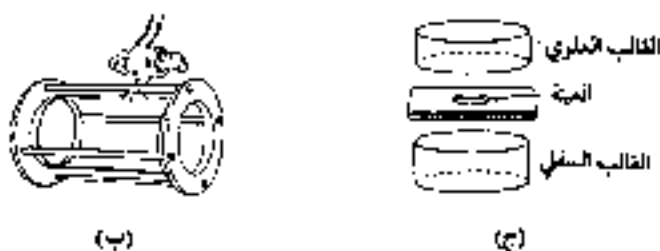
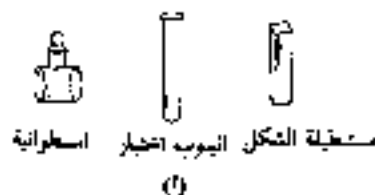
يجب أن تفي أوعية العينات بمتطلّين رئيسيين ، إذ يجب أن تُصنّع من مواد تتميز بشفافية في منطقة الطول الموجي المراد القياس عنده ؛ كذلك يجب أن يكون طول المسار الضوئي لهذه الأوعية يمكن الاستفادة ، أو أن تصمّم الأوعية بطريقة يكون من السهل فيها قياس طول المسار الضوئي لها . ولقد أُدرج في الجدول ١٧ - ٣ بعض المواد التي تُستخدَم بكثرة في خلايا العينات (Sample Cells) ، وكذلك المناطق التي يكون فيها هذه الخلايا شفافة . وتجدر الإشارة أيضاً ، إلى أن هناك أجزاء أخرى من الجهاز ، يجب أن تُصنّع من مواد مُنفّذة مثل العدسات .

الجدول ١٧ - ٣ : المواد التي تصنع منها خلايا العينات والمنشورات

منطقة الطول الموجي	المادة
المنطقة فوق البنفسجية - المرئية	
٢٠٠ نانومتر - ٤ ميكرومتر	SiO ₂
٣٥٠ نانومتر - ٢.٥ ميكرومتر	الزجاج اللّين
٣٠٠ نانومتر - ٢.٥ ميكرومتر	بايركس pyrex
٢٨٠ نانومتر - ٢.٥ ميكرومتر	فايكور vycor
المنطقة تحت الحمراء ^(١)	
١.٥ ميكرومتر	NaCl (ملح صخري)
٣.٧ ميكرومتر	KBr
١.٤ ميكرومتر	إيرتران - ٢ (٣) Tetran-2
٤ ميكرومتر	كوارتز بلوري
٢٠ ميكرومتر	KCl
٣٠ ميكرومتر	TiCl ₃ - TiBr ₃

- (أ) تمثّل الأطوال الموجية المُدرّجة ، انتهاء العظمى لِنطول الموجي النافذ
(ب) تمثّل مجموعة من المواد المصنّعة تجارياً ، والعديد منها مقاوم للمحاليل المائية .

ويُبين الشكل ١٧ - ١٣ تصميمات متعددة لأوعية العينات المتوافرة ، لقياس أطراف المناطق ، فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء . ولقد تمّ تصميم كل من هذه الخلايا ، لتلائم وطريقة الاستخدام المُعَيَّنة له . فعلاً ، تُستخدَم الخلية المبنية في الشكل ١٧ - ١٣ للحصول على أطراف المحاليل في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية . وتُصَفُّ هذه الخلية بطول مسار ضوئي مقداره اسم ، وأن المادة التي صُنِعت منها تُقرَّر منطقة الغول الموجي التي ستعُفد منها . ويُعرَض القياسات في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية ، تصنع الخلية عادة من الكوارتز . وإذا استخدمت خلية من الزجاج فإنها تكون نافعة للقياس في المنطقة المرئية فقط .



الشكل ١٧ - ١٣ : خلايا متعددة مقبدة في طرق الامتصاص الطيفية . (أ) خلايا المنطقة فوق البنفسجية - المرئية ، خلية غازل للمنطقة تحت الحمراء ؛ (جـ) قرص KBr .

والخلايا المستخدمة في أجهزة قياس الطيف البسيطة هي نوع من أنابيب الاختبار "test tube type" cuvets . وحيث أن السطح الخارجي لهذه الخلايا يكون مُقَوَّساً وغير متجانس بالنسبة لسمك الجدار ، فإن كمية معينة من الأشعاع الوارد عليه ، ستعاني انكساراً أثناء مرورها . وهكذا فإن وضع الخلية باتجاهات مختلفة في حامل الخلية ، سيؤدي إلى أعطاء قيم امتصاص مختلفة . ويجب أن تؤخذ الحيلة عند وضع الخلية في الجهاز ، بحيث توضع في الاتجاه نفسه ، عند تكرار عمليات القياس .

وتمتاز خلايا الغازات بمسار ضوئي طويل ، ويُبين الشكل ١٧ - ١٣ ب خلية تُستخدَم للعينات الغازية عند القياس في المنطقة تحت الحمراء ، وتكون وجوه هذه الخلية ، من كلوريد الصوديوم .

ويمكن اختيار العينات الصلبة في المنطقة تحت الحمراء باستخدام واحد من أساليب تقنية متعددة . فمن الممكن مثلاً ، خلط المادة الصلبة خلطاً متجانساً مع KBr ، وضغط المخنوط الناتج بعناية ، ليصبح على شكل قرص (peller) . وهذه العملية مُوضَّحة في الشكل ١٧ - ١٣ جـ .

ومن سوء الحظ ، فإن اختبار العينات للتحليل الكمي في المنطقة تحت الحمراء ، أصعب منه في حالة المنطقة فوق البنفسجية والمرئية ، ويرجع ذلك لصعوبة التحكم بكل من طول المسار الضوئي في العينة وحالتها الطبيعية . وطبقاً

لقانون بير ، فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع طول المسار الضوئي ، وهذا يعني أن طول المسار الضوئي يجب أن يكون معروفاً بالضغط أو من الممكن استعادته ، وذلك يُطبق قانون بير على القياسات في المنطقة تحت الحمراء . وتعد عملية استعادة طول المسار الضوئي ذات أهمية بالغة عند استخدام منحنيات التعبير للتحليل . ولذلك ، فعند اعتبار الأساليب الموصوفة أدناه ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار السؤال التالي : هل من الممكن استعادة طول المسار الضوئي ؟ أو هل من الممكن قياسه ؟

ومن الممكن أن تكون العينة في أحد الحالات الطبيعية الثلاث : الصلبة والسائلة والغازية . ومن السهل التعامل مع الحالتين الثانية والثالثة . إذ يمكن استخدام السائل على صورة نغمة ، أو على صورة محلول . فعند وضع السائل في خلية ، ولكن مثلاً ، خلية التجويف (cavity cell) ، حيث تُستخدم رقيقة فاصلة (spacer) ، تُفصل بين نافذتي NaCl ، فإن مشكلة المسار الضوئي ، لا تكون ذات بال في هذه الحالة . إذ يمكن قياس عرض الرقيقة الفاصلة ، أو يمكن قياس المسافة بين النافذتين . ومن سوء الحظ ، فإن نظام ترتيب الخلية يتطلب أن تكون نوافذ NaCl مستوية ضوئياً* (optically flat) ، وهذا ما يمكن تحقيقه دائماً في القياسات الروتينية وبالإضافة إلى ذلك ، فإن بخار الماء الذي يصل إلى نوافذ NaCl من الهواء ، أو من العينة نفسها ، أو من طريقة تناول الخلية وتطهيرها ، من الممكن أن يؤدي إلى خدش في نوافذ NaCl وبالتالي سيؤثر ذلك على طول المسار الضوئي للخلية . وتجدد الإشارة ، إلى أنه من الممكن أن يظل طول المسار الضوئي يمكن الاستعادة بشكل مُرضٍ ، إذا تم اتخاذ الحيلة عند التعامل مع عينة السائل ، أو المحلول ، في هذا النوع من الخلايا .

ويُستخدم للغازات أحد الخلايا المبيّنة في الشكل ١٧ - ١٣ . ومن السهل استعادة أطوال المسارات الضوئية في هذه الخلايا ، وكذلك التحكم بها .

أما المواد الصلبة ، فإنها تواجه عقبات أكبر منها في حائتي السوائل والغازات . فإذا أمكن أخذتها ، فمن الممكن معالجتها باستخدام خلية التجويف . والعقبة الوحيدة في هذه الخلية تتمثل في دور المذيب ، فيجب أن لا يُعطي قمم امتصاص (absorbance peaks) في مناطق الطيف التي تَمُصُّ فيها المادة الصلبة نفسها . وإذا لم يكن ممكناً استخدام المذيب ، فهناك أساليب تقنية أخرى متوافرة . فيمكن استخدام أسلوب الأقراص (pellet technique) المذكور سابقاً . وفي هذه الحالة ، يُعرض خليط من KBr ، والمادة الصلبة (إلى ضغط مقداره ٢٠٠٠٠ - ٣٠٠٠٠ باوند لكل إنش مربع ، psi) ، وذلك بوضعه في مكبس هيدروليكي (hydraulic press) من فولاذ لا يصدأ (stainless steel) . ويجب أن يكون القرص الناتج شفافاً . وتظهر ، أحياناً ، أطيف شاذة ، وتُعزى هذه الأطيف ، في العادة ، إلى عدم نظافة المكبس ، أو إلى تغيير في تركيب العينة الكيميائية . نتيجة لعملية الضغط أو الطحن . هذا ، ومن السهل قياس أطوال القرص ، ولكن من الصعب الحصول على قرص بسلك ثابت ، ومن الممكن استعادته .

وهناك أسلوب آخر لمعالجة المواد الصلبة ، وهو أسلوب المخلوط (مُل) (mull technique) . ويُستخدم في هذه الطريقة بضع مليجرامات من المادة الصلبة التي توضع على قرص من NaCl ، ويضاف لها قطرة أو قطرتان من زيت

* في مثل هذا الترتيب يتم تقليص كمية الإشعاعات المنعكسة والمتبعثرة عن نوافذ الخلية إلى الحد الأدنى ، وذلك على الطول الموجي الذي تجري عليه عملية القياس .

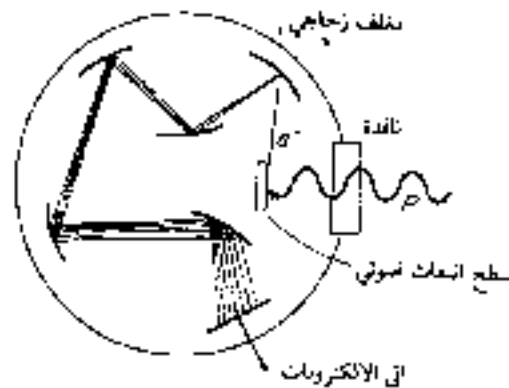
معدني . ثم يُفرش smeared المخلوط أو ١ ملم على قرص NaCl ، وذلك بوضع قرص NaCl أحرق فوق القرص الأول على شكل الساندويتش . وفي العادة يُذللُ القرصان معاً حتى يصبح المخلوط صافياً . ويكون من الصعب جداً في هذه الحالة استعادة أو قياس سمك طبقة المخلوط الرقيقة . ويتطلب الحصول على أفضل طيف أن يكون نُفُثت البلورات كاملاً ، بحيث يؤدي إلى دقائق صغيرة تصل إلى حجم الخلايا الأولية البلورية ، ولهذا فيجب أن يكون هذا هو أحد أهداف عملية اختيار العينة وتجهيزها .

ولقد تمت الإشارة سابقاً إلى NaCl كمادة تُستخدم في نوافذ الخلايا . وهناك مواد أخرى يمكن أن تُستخدم أيضاً (انظر الجدول ١٧ - ٣) .

المكشافات Detectors

من أجهزة الكشف الشائعة ، يمكن ذكر المضاعفات الضوئية (photomultipliers) ، ونواح التصوير (photo-graphic plates) ، والمزدوجات الحرارية (thermocouples) ، وخلايا التوصيل الضوئية (photoconductive cells) . ويلتزم كل من هذه الأجهزة الكشف عن منطقة معينة في الطيف الكهرومغناطيسي .

ويعتمد عمل المضاعفات الضوئية على مبدأ تضخيم الفوتونات photon amplification فعندما يسقط فوتوناً على مهبط ضوئي photocathode فإنه يتسبب بإنبعاث الإلكترونات التي تتضاعف بسقوطها على سلسلة من المضاعدات anodes (الشكل ١٧ - ١٤) . وفي هذه الطريقة ، تتحول الطاقة الإشعاعية إلى طاقة كهربائية يمكن قياسها بسهولة باستخدام الإلكترونيات electronics . ويمتاز هذا المكشاف بحساسيت الفائقة ، وسرعته استجابته للإشعاع ، في منطقة الطيف من ١٠٠٠ إلى ١٢٠٠٠ أنجستروم .



الشكل ١٧ - ١٤ : مكشاف تضاعف ضوئي .

وتمتاز ألواح أو أفلام التصوير بمزايا خاصة ، تتمثل في مقدرتها على تجميع (integrating) طاقة الإشعاع على مدى فترة زمنية معينة . هذا ويلزم أن تتوفر وسائل التطهير (developing facilities) ، حتى يُستخدم هذا المكشاف بكفاءة .

ويستخدم المزدوج الحراري بشكل رئيسي للقياسات في المنطقة تحت الحمراء ، ويعمل على مبدأ الكشف الحراري (heat detection) . ونظراً لعدم كفاءة أي من ألواح أو أفلام التصوير أو المضاعفات الضوئية للقياسات في المنطقة تحت الحمراء ، فيُفضل استخدام المزدوج الحراري في معظم الأجهزة التي تقيس في المنطقة تحت الحمراء .

أما خلايا التوصيل الضوئية مثل خلية الطبقة الحاجزة (barrier layer cell) وخليئة PbS ، فإنها تعمل على مبدأ الزيادة في التوصيل الكهربائي ، وذلك بسبب طاقة الإشعاع المرتبطة بها . ويُستخدم هذا المكشاف للقياس في المناطق المرئية ، وتحت الحمراء القريبة ، وتحت الحمراء البعيدة .

وفي الواقع ، يمكن تصنيف المكشافات إلى نوعين : فهي إما مكشافات حرارية (heat detectors) (مثل الازدواج الحراري ، والمقاوم الحراري thermistor ، والبولومتر bolometer ، والعمود الحراري thermopile) ، ومكشاف جولي (Golay detector) ، أو مكشافات فوتونية (photon detectors) (مثل ، المضاعفات الضوئية ، وخلية الطبقة الحازجة ، وخلية PbS ، ولوح أو فيلم التصوير) . والمتطلبات الرئيسية للمكشافات هي ، أن تستجيب لمنطقة الطيف المطلوبة ، وأن تتميز بوضع من الثبات . ويبين الجدول ١٧ - ٤ بعض المكشافات الشائعة ومدى كل منها وفيد استعملاتها .

ويتوافر ، تجارياً ، عدد من الأجهزة التي يمكن الحصول عليها ، بأسعار مختلفة . ويتناسب سعر هذه الأجهزة طردياً مع مدى التعقيد في الآلة . فمن السمات المفيدة التي تُحدد أسعار هذه الأجهزة : نظام الحزمة المزدوجة (double beam) ، وعملية التسجيل (recording) ، وعملية المسح الأوتوماتيكي (automatic scanning) ، والزيادة في مدى الطول الموجي ، وإمكانية تغيير عرض الفتحة أو التحكم به ، وإمكانية تبادل الانظمة الضوئية ، وثبات وخشونة (linearity) الالكترونييات ، ومدى جدارة متغيرات الجهاز بالثقة . ويضاف إلى ذلك كله ، ضرورة تلازم الجهاز الذي يستخدم مع طبيعة المشكلة المراد حلها .

الجدول ١٧ - ٤ : مكشافات للأشعة الكهر ومغناطيسية

المطابقة	المكشاف	ملاحظات
فوق البنفسجية - المرئية	خلية انبعاث ضوئية photoemissive cell (أو خلية ضوئية)	هذا المكشاف مفيد في المدى من ٢٢٠ نانومتر إلى ٩ ميكرومتر . وتعتمد حساسيته على نوع الغاز القلوي المستخدم ، وتلف بتعرضه لاشعاعات ذات شدة عالية . تشبه الخلية الضوئية ، ما عدا أن عملية التضخيم الكبيرة تتم في الانبوب بواسطة ترتيب من المضاعد (الأنبودات) والدانودات dynodes مفيدة في المدى بين ٤٠٠ - ٨٠٠ نانومتر ، متينة ولكنها تعاني من الكلال fatigue
	خلية المضاعف الضوئي	يلزم عملية نظهر كيميائية ، وتعتمد خواصها على نوع المستحلب emulsion ليست حساسة كثيراً ، ومدى الحساسية متغير ولكنه يكون في المعدل بين ٤٠٠ - ٧٥٠ نانومتر . يستخدم فيها PbS أو PbSe أو أشباه موصلات Semiconductors أخرى . وتستخدم في المنطقة ما بين ٠.٧ - ٣.٣ ميكرومتر . ويمتاز بحساسية غير انتقائية عالية في المنطقة بين ٨ - ٤٠ ميكرومتر . يتركب من سلك مقاومة أو مقاوم حراري يُكوّن جزءاً من قطرة ويتسئون Wheatstone bridge . ويمتاز بحساسية غير انتقائية عالية في المنطقة بين ٨ - ٤٠ ميكرومتر . يعتمد عملها على الطاقة الكلية الساقطة على المكشاف مرنة حساسة جداً ، وتستخدم في المدى بين ٨ - ١٠٠ ميكرومتر .
	خلية فوتونية ضوئية photovoltaic cell (خلية الطبقة الحازجة) لوح التصوير والفيلم	
	التعبر	
تحت الحمراء القريبة	خلية اتصال ضوئية	
احمر	الازدواج الحراري البولومتر	
	الخلية الغازية pneumatic cell (خلية جولي)	

- ١ - اذكر المناطق المختلفة في الطيف الكهرومغناطيسي ومجالات استخدام كل منها .
- ٢ - صف ثلاث طرق للتعبير عن الموضع في الطيف الكهرومغناطيسي .
- ٣ - ما الفرق بين امتصاص وانبعاث الاشعاع ؟
- ٤ - بين كيف تختلف الأطياف الذرية عن الأطياف الجزيئية .
- ٥ - أذكر قانون بير ، وعرف كل المقادير المستخدمة فيه .
- ٦ - أذكر العلاقات بين كل من $\frac{P}{P_0}$ ، T ، $T\%$ ، A .
- ٧ - ما الطرق المختلفة لإظهار طيف ما ؟ وكيف ترتبط بعضها مع بعض ؟
- ٨ - ما أسباب الانحراف عن قانون بير ؟
- ٩ - صف مكونات مقياس الطيف الضوئي ، وبين استخدام كل منها .
- ١٠ - ما الفرق بين المنشور والمحرز ؟

Problems

المسائل

- ١ - حول كلاً من الآتية إلى وحدات طول موجية (أ) بالنانومتر (ب) أنجستروم (ج) ميكرومتر (د) كيلوكالوري/مول (هـ) اسم (و) إلكترون فولت/جزيء (ز) إرج/جزيء (ح) كالوري/مول (ط) هيرتز (ي) أنجستروم (ك) كيلوالكترون فولت/جزيء (ف) 10^6 سم⁻¹
- ٢ - حول كلاً من الآتية إلى وحدات طاقة بالكلورات :
(أ) ٧٩ إلكترون فولت/جزيء (ب) ٨٠٠٠ هيرتز (ج) ١٠٥ إرج/مول (د) ٠.٧٠ كيلوكالوري/مول (هـ) ١.٥ سم (و) ٥٢٠٠ أنجستروم (ز) ٩٠ كيلوالكترون فولت/جزيء (ح) ٣٠٠ سم⁻¹ .
- ٣ - ينبعث من الصوديوم خطان على ٥٩٠ نانومتر و ٣٣٠٠ أنجستروم . احسب الطاقة المناظرة لكل من الانتقالين معبراً عنها بالالالكترون فولت/جزيء .
- ٤ - حول الوحدات المبينة في السؤال الأول إلى وحدات تردد بالهيرتز .
- ٥ - حول قيم الامتصاص التالية إلى $T\%$:
(أ) ٠.٢١ (ب) ٠.٦٥ (ج) ٠.٧٨ (د) ٠.٠٤ (هـ) ٠.٢١ (و) ٠.٧٥ (ز) ٠.٠١ (ح) ٠.١٩ .
- ٦ - حول كلاً من الآتية من $T\%$ (النسبة المئوية للانفاذية) إلى A (الامتصاص) :
(أ) ٣٢٪ (ب) ٥٤٪ (ج) ٧٢٪ (د) ٥٢٪ (هـ) ٠.٠١٪ .
- ٧ - احسب قيمة الامتصاص للمحاليل التالية :
(أ) محلول ٠.٣ × ١٠^{-٣} جـ ؛ $\epsilon = ٧٢٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ١ سم
(ب) محلول ١٦٠ جـ ؛ $\epsilon = ٢٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ٠.١ سم
(ج) محلول ٣.٢ × ١٠^{-٥} جـ ؛ $\epsilon = ٣٠٠٠٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ١ سم

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

٨ - احسب الامتصاصية الجزيئية (المولارية) للمحاليل التالية :

(أ) $A = 0.71$ ؛ التركيز $= 1 \times 10^{-1}$ ج ، طول المسار الضوئي $= 1.0$ سم

(ب) $A = 0.53$ ؛ التركيز $= 5 \times 10^{-1}$ ج ، طول المسار الضوئي $= 1.0$ سم

(ج) $A = 1.2$ ؛ التركيز $= 7.4$ جم / لتر ، طول المسار الضوئي $= 1.0$ سم الوزن الجزيئي للمذاب $= 120$.

(د) $A = 0.45$ ؛ التركيز $= 3.1$ جم / مل ؛ طول المسار الضوئي $= 2.0$ سم ؛ الوزن الجزيئي للمذاب $= 73$.

٩ - محلول بجوي 0.701 جم من المذاب لكل 100 مل من المذيب ، والنسبة المئوية للانفاذية فيه 40% ، وذلك في خلية طول مسارها الضوئي 1.0 سم .

(أ) احسب امتصاص هذا المحلول .

(ب) ماذا ستكون قيمة الامتصاص و $T\%$ إذا استخدمت خلية طول مسارها الضوئي 2.0 سم .

(ج) ماذا ستكون قيمة الامتصاص و $T\%$ إذا احتوى المحلول على 0.42 جم من المذاب لكل 100 مل من المذيب .

١٠ - استخدم البيانات الطيفية المبينة في الشكل ١٧ - ٧ لحساب تركيز المذاب في المذيب (استخدم المنحنين I و II) بافتراض أن طول المسار الضوئي 1.0 سم .

الفصل الثامن عشر

التحليل النوعي : المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء

Qualitative Analysis: Ultraviolet, Visible and Infrared

مقدمة Introduction

تُستخدَم الطرق الطيفية ، عموماً ، بشكل روتيني ، لاختبار المواد المجهولة ، سواء أكانت هذه المواد في الحالة أخام أم في حالة النقية . ومن الممكن أن تُرَين هذه الفيناسات على وجود أو غياب العناصر المختلفة أو المجموعات الوظيفية functional groups ، أو أن تعطي معلومات تركيبية أخرى . ومن حسن الحظ ، فقد أصبحت أجهزة قياس الطيف رخيصة الثمن ، ومتوافرة بسهولة في السنوات الأخيرة . وهكذا ، فإن هذه الأجهزة مألوفة ، الآن ، في معظم المختبرات . ومع أن استخدامات الطرق الطيفية في الممارسات العملية الروتينية لا تُقدَّر بثمن ، ألا أنه من الضروري استخدام أساليب تقنية إضافية ، لتُعزِّز الخصائص التركيبية للجزيئات .

والأساس الذي يُستخدَم للتعرف على المواد المختلفة ، هو أن طيف الامتصاص يُظهر عدداً من أشرطة الامتصاص التي لها علاقة مباشرة مع الوحدات التركيبية داخل الجزيء . مثلاً ، يلاحظ امتصاص مجموعة الكاربونيل في الاستون في كلا المنطقتين ، فوق البنفسجية وتحت الحمراء ، على الطول الموجي نفسه الذي يلاحظ عليه امتصاص مجموعة الكاربونيل في ثنائي إيثيل كيتون diethyl ketone . وبالمثل ، فإن مواضع امتصاص مجموعة الفلديروكسيد في المنطقة تحت الحمراء لكل من الميثانول والإيثانول والبروبانول تكون بشكل أساسي هي نفسها .

ولقد أدى الانتظام في ظهور أشرطة الامتصاص الناتجة عن مجموعات تركيبية معينة إلى تحديد ترددات المجموعات (group frequencies) . وفي بعض الأحيان ، يمكن أن تتم عملية تحديد الترددات المناظرة للمجموعات على أساس المشاهدات العملية المتكررة ، وفي أحيان أخرى يتم الوصول إلى عملية التحديد هذه بواسطة المعلومات الفيزيائية ، أو العلاقات التجريبية . وحديثاً جداً ، تم استخدام الحسابات للتنبؤ بالترددات المناظرة للمجموعات .

وعموماً ، فإن عملية التفسير تعتمد على مقدرة كل من : مواضع (الطول الموجي) الامتصاص ، وشدة الامتصاص (ε) ، وظهور أشرطة جديدة في الطيف (التي تظهر بسبب تأثير أحد المجموعات التركيبية على الأخرى) ، مع تحديدات معلومة مسبقاً لأنظمة مشابهة . وتتبع هذه الطريقة أيضاً ، مع الاطيف الأكثر تعقيداً .

Electronic Spectra : Organic Compounds

الاطيف الالكترونية : المركبات العضوية

يتكون طيف جزيئات مواد العضوية البسيطة وهي في حالتها الغازية (كما وصف في الفصل السابع عشر) من قمم ضيقة (narrow peaks) ، وتمثل كل قمة انتقالاً من المستويات الاهتزازية والدورانية في الحالة الالكترونية الأدنى ، إلى مجموعة مستويات أخرى مناظرة لها في حالة التهيُّج . وعند غياب الحالات الاهتزازية والدورانية ، يُلاحظ ظهور حط أحادي منفرد يُسمَّى (Single discrete line) ، لكل انتقال ما بين الحالات الالكترونية الممكنة . وكلما زادت المركبات

تعقيداً ، فإن الزيادة في عدد الانتقالات بين المستويات الدورانية والاهتزازية لحائتين الكترونيتين تكون ممكنة . والنتيجة النهائية لهذه الزيادة ، هي تقارب شديد للفهم الضئيلة ، الأمر الذي يؤدي إلى أسطرة امتصاص عريضة ، وتُشاهد النتيجة نفسها عند إذابة بخار المادة في مذيب معين .

الانتقالات بين مستويات الطاقة

تتضمن الانتقالات الالكترونية في المركبات العضوية في أغلب الحالات ، انتقال الكترونات σ ، (سيجما) والكترونات n ، والكترونات π (باي) ويظهر في الشكل ١٨ - ١ رسماً تخطيطياً لمستويات الطاقة ووضّح الانتقالات الممكن حدوثها .

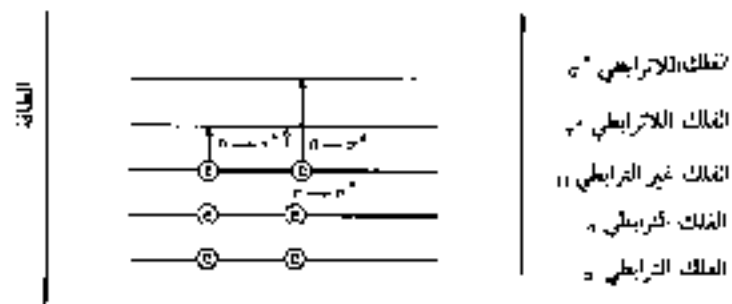
وتجدر الإشارة إلى أن الكترونات سيجما تستقر في روابط σ (σ -bonds) . ويمكن اتخاذ رابطة التكافؤ الأحادية بين ذرتي كربون ، كما توجد في الهيدروكربونات المشبعة ، مثلاً نموذجياً على ذلك . وتكون الكترونات π في هذه الرابطة ممسكة بإحكام ، وعليه ، فإن طاقة المنطقة فوق البنفسجية ، أو تحت الحمراء ، ليست كافية للتغلب على قوة الجذب هذه .

أما الكترونات n ، أو التي تدعى بالالكترونات غير الترابطية (nonbonding electrons) ، فهي توجد على ذرات مثل O, N ، الهالوجينات ، S . وتكون هذه الالكترونات ممسكة بقوة أقل من الكترونات σ . وفي هذه الحالة ، يكون بمقدور الطاقة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء حمل عملية التهييج على الحدوث .

وتنخفض الالكترونات غير الترابطية ، أو الكترونات n ، إلى نوعين من الانتقالات :



حيث تشير التسمية إلى أن الكترون n في الحالة الأولى يرتقي إلى حالة التهييج π^* ، وفي الحالة الثانية يرتقي إلى حالة التهييج σ^* . ومع أن الامتصاص هنا يحدث على أطوال موجية أعلى من حالة الهيدروكربونات المشبعة ، إلا أنه في الوقت نفسه يحدث على أطوال موجية أقصر من ٢٠٠ نانومتر . ويحتوي كل من الاينترات ، النيوإيثرات ، ثنائي كبريتيدات ، هاليدات الألكيل ، أمينات الألكيل على الكترونات n ، ولذلك فهي تصنف على أنها شفافة في المنطقة البنفسجية .



الشكل ١٨ - ١ : رسم تخطيطي بسيط لمستويات الطاقة في جزيء عضوي . تحدث الانتقالات عندما يرتقي الالكترون من فلك محتله إلى فلك غير محتله .

والرابطة غير المشبعة التي تحتوي على أربعة إلكترونات ، يكون فيها إثنان من نوع الإلكترونات n ، وإثنان من نوع الإلكترونات π . وأسهل الإلكترونات الجزئية للتهيج هي الإلكترونات π . وعموماً فإن انتقال الكترون $\pi \rightarrow \pi^*$ ، يؤدي إلى الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية . وكأمثلة نموذجية على ذلك ، يمكن اتخاذ البنزين ، والايثين ، ومجموعة الكاربونيل ، حيث تُستخدم الإشارة $\pi \rightarrow \pi^*$ ، لتصف عملية الانتقال .

حاملات اللون Chromophores

عندما يمتص مركب عضوي الاشعاعات فوق البنفسجية أو المرئية فإن أكثر الخصائص الطيفية أهمية هي : موضع شريط الامتصاص (λ) ، وشدة الامتصاص في هذا الشريط (ϵ) . وبالإضافة إلى كون λ مفيدة في عمليات التحليل النوعي ، فهي أيضاً تعتبر مقياساً للطاقة اللازمة للانتقال . ومن الناحية الأخرى ، فإن الشدة ، وهي مفيدة لأغراض التحليل الكمي ، تعتمد بشكل كبير على فعالية الحالة التهيجية ، وعلى احتمال الانتقال الحاصل بعد حدوث التأثير المتبادل بين النظام الإلكتروني وطاقة الإشعاع .

ولمساعدة الكيميائي في تحويل القياسات المذكورة أعلاه معلومات ذات معنى ، فقد صُنفت المجموعات الوظيفية العضوية التي تخضع للانتقالين $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ ، كمجموعات حاملة اللون (مجموعات كروموفورية) (Chromophore groups) أو حاملات اللون Chromophores . ويمكن القول أنها المجموعات مُهَيِّجَة اللون (Color-exciting groups) . ويسمى الجزئية الذي يحمل مجموعة حاملة اللون مُؤَلِّد اللون (chromogen).

الجدول ١٨ - ١ بيانات الامتصاص لعدد من حاملات اللون (أ)

المجموعة حاملة	النظام	اللون	عظمى ^أ (غالبية)	عظمى ^ب ϵ	الذوب
إثيلين	$RCH=CHR$	إثيلين	١٩٣	١٠٠٠٠	بخار
كيتيلين	$RC=CR$	أستيلين	١٧٣	٦٠٠٠	بخار
كاربونيل	$RR'C=O$	أستون	١٩٨	٩١١	+ - هكسان
كاربونيل	$RHC=O$	أستالدهيد	٢٩٣.٤	١٦.٨	كحول
كاربوكسين	$RCOOH$	حمض أستيك	٢٠٤	٦١	ماء
أميدو	$RC(=O)NH_2$	أستاميد	٢٠٨		
نيتريل	$RC \equiv N$	أستونيتريل	١٦٠		
أرو	$RN=NR$	أزوميدان	٣٤٧	٤.٥	
نيتروزو	$RN=O$	نيتروزوبوتان	٣٠٠	١٠٠	إيثر
			٦٦٥	٣٠	
نيترو	RNO_2	نيتروميثان	٢٧١	١٨.٦	كحول
نيترات	$RONO_2$	إيثيل نيترات	٢٧٠	١٢	دايوكسان
نيتريت	$RUNO$	إثيل نيتريت	٢١٨.٥	١١٢٠	إيثر النيترو
			٢٥٦.٥	٥٦	

(أ) مأخوذة عن E.A. Braude, Ann. Reports, Chem. Soc. 42, 105, (1945).

(ب) نَعرُفٌ هُنا بأنها الامتصاصية الجزئية عند النهاية العظمى للامتصاص على انطوّل الموجي λ .

ولقد أُدرِجَ في الجدول ١٨ - ١ بيانات خاصة بتركيبات البسيطة التي تحتوي على مجموعة واحدة من حاملات اللون . وتجدر الإشارة إلى أن حاملات اللون لا تَمْتَصُّ جميعها بشدة ، وكذلك ليس من المفروض أن تَمْتَصُّ في كلا

المتطنتين فوق البنفسجية والمرئية . ويمكن أن يؤثر نوع المذيب المستخدم على كل من الطول الموجي وشدة الامتصاص .
ويُبين الجدول ١٨ - ٢ بعض المصطلحات الفنية المفيدة عند وصف التغيرات الطيفية .

الجدول ١٨ - ٢ : تعريفات تصف التغيرات الطيفية

المصطلح	التعريف
باتوكرومي (إزاحة إلى طول موجة أعلى) bathochromic	يكون تغير الطول الموجي إلى طول موجي أعلى أو إلى طاقة أقل .
هيبوكرومي (إزاحة إلى طول موجة أقصر) hypsochromic	يكون تغير الطول الموجي إلى طول موجي أقصر أو إلى طاقة أكبر .
الفرط اللوني hyperchromic	زيادة شدة الامتصاص .
النقص اللوني hypochromic	نقصان شدة الامتصاص

ونجد الإشارة إلى أن الجدول ١٨ - ١ يخلو من بعض المجموعات مثل أفيديروكسيل والأمينو والهالوجين . ولقد وُجدَ عملياً أن وجود هذه المجموعات سيؤدي إلى إزاحات في مواضع النهاية الأعظمى للامتصاص مع تغيرات في شدة امتصاص حاملات اللون ، وتسمى هذه المجموعات داعمة اللون (مجموعات أو كسوكرومية) auxochromic groups أو دعائم اللون (أو كسوكرومات) auxochromes . ونجد الإشارة أيضاً إلى أهمية موضع المجموعة حاملة اللون بالنسبة إلى المجموعة داعمة اللون في المركب نفسه . فمثلاً ، إذا كانت داعمة اللون (المجموعة التي تحتوي على ذرة غير متجانسة heteroatom تمتلك إلكترونات n غير المترابطة) متصلة بشكل مباشر فقط مع حاملة اللون ، فإن ذلك يؤدي إلى نوع من الاقتران ، يسمى اقتران $\pi-n$ Conjugation $\pi-n$ وتلاحظ عندئذ التغيرات الطيفية .

تعدد حاملات اللون Multiple Chromophores

إن المركب الذي يحتوي على مجموعتي أبشيلين منفصلتين تماماً بعضها عن بعض ، سيسلك من الناحية الكيميائية كما لو كان موضعاً التلشبع لا يعتمدان بعضهما على بعض كلياً . ويمكن أن يكون مركب ١ ، ٥ هكساديين (1,5-hexadiene) مثلاً على هذا النوع من المركبات ، فإذا تفاعل هذا الدايين $(CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2)$ مع Br_2 ، فإن إضافة Br_2 ستكون على كلا الرابطتين الثنائيتين double bonds ، ويحري التفاعل وكأنه تم مع البروبين propene ، مع fark أن مركب هكساديين قادر على إضافة ضعفي كمية Br_2 المضافة في حالة البروبين .

ويمكن ملاحظة المشاهدات نفسها عند الاختبار الضوئي للمركبات المذكورة . فحدث الامتصاص للدايين على الطول الموجي نفسه الذي يمتص عليه البروبين ، في حين أن شدة امتصاص الداين ، تكون أكبر منها في حالة البروبين . وعموماً ، فإذا تواجد حاملان أو أكثر على مولد اللون نفسه ، فإن الأطياف التي يُحصل عليها ، ستكون ، بشكل عام عبارة عن حاصل جمع طيفي كلا حاملي اللون معاً . وهذا ما سيحدث إذا كانت حاملات اللون منفصلة بعضها عن بعض برابطتين أحاديتين أو أكثر .

أما المركب الذي تكون فيه مجموعة اللاتشيع منفصلتين بعضهما عن بعض ، برابطة أحادية واحدة مثل ٣ر١ بيوتادايين، 3-butadienes $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ، فيكون سلوكه الكيميائي مختلفاً تماماً عن سلوك المركب ٥ر١ - هكسادايين . وبالنسبة لبيوتادايين ، فإن إضافة Br_2 تكون على المواضع ١ر١ و ٣ر١ ، ويكون ناتج الاضافة الأولى (الموضعين ٤ر١) هو الناتج الغالب (predominant product) . وفي الخلاصة ، ففي المركب الذي يحتوي على نظام اقتران (Conjugation System) ، تتوزع الإلكترونات - π على أربعة مراكز ذرية على الأقل .

وتبعاً لذلك ، فليس من المدهش أن تتأثر أيضاً الخواص الضوئية لثل المركبات المذكورة . فعندما تقترب مجموعتان من حاملات اللون في مركب واحد ، كما في حالة ٣ر١ - بيوتادايين ، فإن الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ تعاني إزاحة إلى طول موجي أعلى bathochromic shift ، وذلك بمقدار حوالي ١٥ - ٤٥ نانومتر . فيمنص الايثلين على طول موجي مقداره ١٩٣ نانومتر ، بينما تظهر قمة امتصاص أكثر شدة لمركب ٣ر١ - بيوتادايين على طول موجي مقداره ٢١٧ نانومتر . وإذا زادت عدد مراكز الاقتران في الجزيء ، فإن الامتصاص ينزاح إلى أطوال موجية أعلى منها في الحالة التي يكون فيها اقتران واحد .

ويتم الاقتران بتبادل أنواع أخرى من حاملات اللون أو يتبادل نوعين مختلفين ، بحيث يفصل بينهما في وضع التبادل رابطة أحادية . ويبين الجدول ١٨ - ٣ أمثلة على أنظمة أخرى لاقتران حاملات اللون .

الجدول ١٨ - ٣ : أنظمة أخرى لاقتران حاملات اللون

حامل اللون	المثال	عظمى (نانومتر)	عظمى ع	الذئب
$\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	بيوتادايين Butadiene	٢١٧	٢٠٩٠٠	هكسان
$\text{>C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$	فينيل أسيتيلين Vinylacetylene	٢١٩ ٢٢٨	٧٦٠٠ ٧٨٠٠	هكسان
$\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	كروتونالدهيد Crotonaldehyde	٢١٨ ٣٢٠	١٨٠٠٠ ٣٠	
$-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-$	٣ - شين - ٢ - ون 3-penten-2-one	٢٢٤ ٣١٤	٩٧٥٠ ٣٨	إيثانول
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	١ - هكسين - ٣ - ون 1-hexyn-3-one	٢١٢ ٣٠٨	٤٥٠٠ ٢٠	إيثانول
$\text{>C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$	سيس - حامض كروتونيك Cis-Crotonic acid	٢٠٦ ٢٤٢	١٣٥٠٠ ٢٥٠	إيثانول
$-\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	٤ - حامض بروبيل بروبيوليك n-butylpropionic acid	٢١٠	٦٠٠٠	إيثانول
$\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$	N - ٤ - بونيل كروتونالدهيد N-4-butylcrotonaldehyde	٢١٩	٢٥٠٠٠	هكسان
$\text{>C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	ميثاكريلونيتريل methacrylonitrile	٢١٥	٦٨٠	إيثانول
$\text{>C}=\text{C}-\text{NO}_2$	١ - نيترو - ١ - مروبين 1-nitro-1-propene	٢٢٩ ٢٣٥	٩٤٠٠ ٩٨٠٠	إيثانول

يتضح من النظرة الأولى للأنظمة الأروماتية أنها من الممكن أن تُصنّف مع أنظمة الاقتران الأخرى . ومع ذلك ، فإن أطيفها تختلف قليلاً من حيث المظهر ، بتقارنتها مع أطيف أنظمة الاقتران الأخرى . فمثلاً يمتص البنزين بشدة على طول موجي مقداره ١٩٨ نانومتر (مطر = ٨٠٠٠) ، ويمتص أيضاً بشدة أقل إلى حد ما على طول موجي مقداره ٢٥٥ نانومتر (مطر = ٢٣٠) ، وذلك عند استعمال هكسان حلقي كمذيب (انظر الشكل ١٧ - ٣) . ويكون شريط الامتصاص المناظر للطول الموجي ٢٥٥ نانومتر عريضاً جداً ، بحيث يمتد من ٢٣٠ حتى ٢٧٠ نانومتر ، ويتكون من مجموعة من الخطوط متعددة القسم ، أو يكون دقيق التركيب (fine structure) . ويُعزى سبب حدوث هذه القمم إلى المستويات الفرعية الاهتزازية (vibrational sublevels) ، وتأثيرها على الانتقالات الإلكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

وإذا تم استبدال مجموعة وظيفية واحدة في البنزين ، فإن تأثيرات ثلاثة سيشاهد على أطيف البنزين . الأول ، فقدان التفصيلات التي كانت ظاهرة في التركيب الدقيق لأشرطة الأطيف . ثانياً ، تزداد شدة الامتصاص . وثالثاً ، يلاحظ حدوث إزاحات إلى أطوال موجية أعلى وفي بعض الحالات ، يكون التأثير الكلي للاستبدال كبيراً جداً ، وذلك لأن المجموعة المستبدلة تتكون اقتراناً من نوع $n - \pi$ بين حلقة البنزين . ومن الأمثلة على هذه المجموعات : $-NO_2$ ، $-OH$ ، $-CHO$ ، $-NH_2$. وهناك مجموعات أخرى تؤدي إلى حدوث تأثير أوكسوكرومي auxochromic effect (إزاحة إلى طول موجي أعلى) ، مثل الهالوجينات و $-CH_3$.

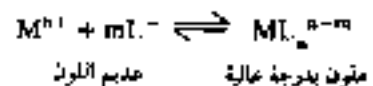
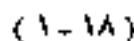
ويمكن توقع السلوك نفسه في أطيف امتصاص بعض المركبات ، مثل مشتقات النافثالين ، والأنثراسين ، وغيرها من المركبات متعددة الأروماتية . وهكذا ، فكلما ازداد عدد حلقات البنزين فإن الاقتران يزداد ؛ وبالتالي ، فإن الامتصاص يحدث على أطوال موجية أعلى .

كذلك ، فإن هناك كثيراً من المركبات الحلقية غير المتجانسة ، قادرة أيضاً على الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، وإضافة مجموعات وظيفية لهذه المركبات ، سيؤدي إلى إزاحة في موضع مطر λ ، كما حدث في حالة مشتقات البنزين بالفيط .

أطيف المواد غير العضوية Inorganic Spectra

إن كثيراً من المركبات غير العضوية تكون شفافة ، نجاء الإشعاعات فوق البنفسجية ، والمرئية . ومن ناحية أخرى ، فمن الممكن تحويل كثير من المركبات غير العضوية إلى « معقدات » ، وذلك من خلال استخدام « متصلات » مناسبة ، وتتميز هذه المعقدات بعدم شفافيتها في المناطق فوق البنفسجية والمرئية . وتساعد هذه الميزة المحلل الكيميائي على تحليل مقادير نزر من الأيونات في عدد كبير من الأنظمة .

وبشكل عام ، يمكن أن توصف عملية تكون المعقد بأنها قابلية أيونات الفلزات والمتصلات على الارتباط ببعضها مع بعض ، بشكل يكون فيه غلاف التناسق (Coordination Sphere) المحيط بأيون معين مملوءاً (انظر الفصل الخامس عشر) . وباستخدام متصلات وأيونات فلزية معينة يتم الحصول على محاليل مُلوّنة بدرجة كبيرة ، ويوصف هذا الاقتران على النحو التالي :



وعلى العموم ، فإن طيف امتصاص المعقدات يتشأ من ثلاثة أنواع من الانتقالات :

- ١ - تهيج داخل المتصلة ،
 - ٢ - تهيج الأيون الفلزي ،
 - ٣ - تهيج مصاحب لتحويل الشحنة (charge transfer excitation).
- وسنذكر كل نوع من هذه الانتقالات في البنود التالية :

Excitation within the Ligand التهيج داخل المتصلة

حيث أن جميع المتصلات جزيئات عضوية ، فإن الدراسة السابقة المتعقبة بأطياف الجزيئات العضوية ، يمكن تطبيقها في هذا البند أيضاً . فانتقالات مثل $\sigma \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \sigma^*$ ، يمكن أن تلاحظ في المناطق فوق البنفسجية ، وتحت الحمراء ، من الطيف الكهرومغناطيسي . وعند تكون المعقدات ، فإنه يتوقع أن يحصل تغير في كل من الطول الموجي الذي تحدث عنده النهاية العظمى للامتصاص ، وفي الامتصاصية الجزيئية (المولارية) أيضاً . ومع أن هذه التغيرات تكون طفيفة في معظم الحالات ، إلا أنها يمكن أن تلاحظ ، وهي مشابهة للتغيرات التي تحدث بسبب تبرتن المتصلة protonation.

Excitation of Metal Ions تهيج الأيونات الفلزية

عندما يرتبط الأيون الفلزي مع المتصلة ، فمن الممكن توقع أن طاقة مستويات الأيون الفلزي ستغير ، الأمر الذي يؤدي إلى الانتقالات . وهذه الانتقالات التي غالباً ما يكون لها امتصاصات جزيئية ما بين ١ إلى ١٠٠ ، لا تُستخدم في التحاليل الكيميائية الكمية . ومع ذلك فمن الممكن أن تظل أشرطة الامتصاص هذه أيضاً قابلة للاستعمال لتوضيح بنية المركبات .

Charge Transfer Transition الانتقالات المصاحب لتحويل الشحنة

يمكن وصف الانتقال هنا ، بأنه حركة الإلكترون من المتصلة إلى الفلز ، أو من الفلز إلى المتصلة ، وذلك في داخل المعقد . وغالباً ما يُمزى اللون الغامق للمعقد ، إلى الانتقال المصاحب لتحويل الشحنة . ويعد هذا اللون الغامق للمعقد ذو قيمة هامة للمحلل الكيميائي ، عند تعيين الكميات لنزرة من الأيونات الفلزية . ويُعتقد بأن منشأ الأشرطة الناتجة عن تحويل الشحنة (Charge transfer bands) يعود إلى أنواع الانتقالات التالية :

- ١ - ارتفاع الإلكترون من أفلاك d - الترابطية إلى أفلاك الشاغرة في الأيون الفلزي .
- ٢ - ارتفاع الإلكترون من مستويات π في المتصلة إلى أفلاك الشاغرة في الأيون الفلزي .
- ٣ - ارتفاع الإلكترونات d - الترابطية إلى أفلاك π - الشاغرة في المتصلة .

وتكون شدة الانتقالات المصاحبة لتحويل الشحنة عالية جداً ($\epsilon = 10^3 - 10^4$) ، وتظهر في المنطقتين : فوق البنفسجية والمرئية . وتُعين موضع الطول الموجي الذي تحدث عنده النهاية العظمى للامتصاص بمدى سهولة انتقال الإلكترون . وبمعنى آخر ، فإن طاقة الامتصاص تعد دالة لمدى سهولة أكسدة أو اختزال كل من المتصلة والأيون الفلزي . والانتقال الذي يحدث عادة ، يكون مصحوباً باختزال الأيون الفلزي وأكسدة المتصلة . ومع هذا ، فيمكن مشاهدة العكس ، وذلك عندما يتكون المعقد بارتباط الأيون الفلزي ، وهو بحالة ناكسد منخفضة مع متصلة تحتك ألفة عالية للإلكترونات ، كما في حالة معقد Fe(II) - فينانترولين

ولغرض زيادة حساسية عامل تعثد عضوي معين ، فإنه من الضروري زيادة الامتصاصية الجزيئية . وكما اقترح في البند السابق ، فإنه يتم الحصول على ذلك ، بزيادة عدد مراكز الاقتران داخل المتصلة . وبزيادة كمية الاقتران فإن المقدرة على حدوث الانتقال المصاحب لتحويل الشحنة ستزداد . وهذا موضح في الجدول ١٨ - ٤ ، حيث يُبين هذا الجدول مقارنة بين الخصائص الطيفية لكل من المعقدات التالية : Cu(I) - نيوكوبروين ، Cu(I) - باثدكوبروين ، Cu(I) - ١ ، ١٠ - فينانثروئين . ومن المتوقع أن تكون الخصائص الطيفية متشابهة لكل من معقدي Cu(I) - نيوكوبروين و Cu(I) - ١ ، ١٠ - فينانثروئين ، وذلك لأن مجموعتي الميثيل المستبدلين على حلقة فينانثروئين لا تدخلان في نظام اقتران . وعكس هذا ، هي حالة معقدة Cu(I) - باثوكوبروين ، حيث تكون حلقات البنزين المستبدلة على حلقة فينانثروئين ضمن نظام اقتران ، الأمر الذي يؤدي إلى امتصاصية جزيئية ذات قيمة كبيرة .

الجدول ١٨ - ٤ : الخصائص الطيفية لبعض معقدات Cu(I) - فينانثروئين

Neocuproine نيوكوبروين	Bathocuproine باتوكوبروين	1,10-Phenanthroline ١٠ ، ١ - فينانثروئين	التركيب
			التركيب
٧٩٥٠	١٤١٦٠	٧٢٥٠	الامتصاصية الجزيئية
كحول ايسواميل	كحول - م - مكيل	كحول - م - كيل	المذيب
١٥١	٤٧٩	٤٢٥	عظمى ^١ (نانومتر)

Vibrational Spectra: Qualitative Identification

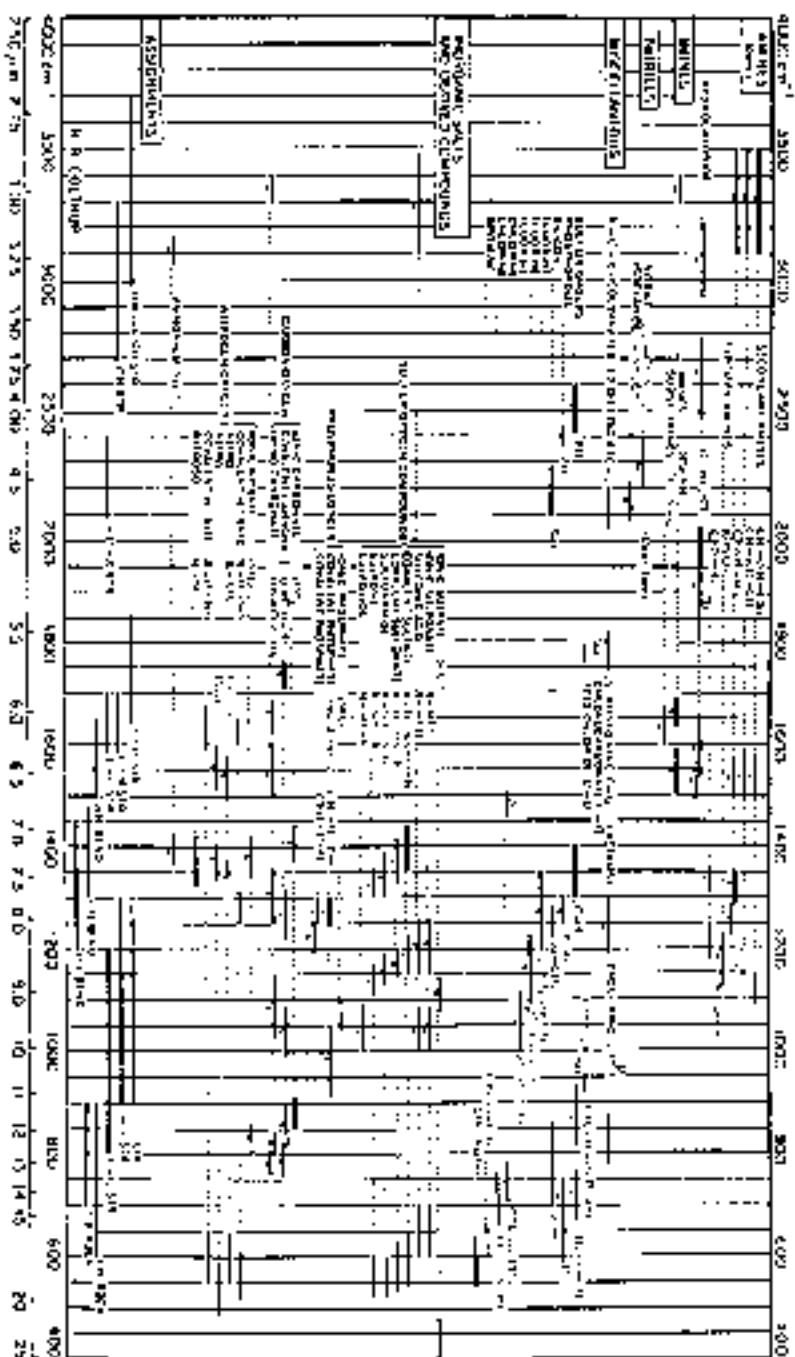
الاهتزازية : التعرف على المركبات نوعياً

تُستخدم المنطقة تحت الحمراء من ٢٥٠٠ إلى ١٥٠٠ ميكرومتر لملاحظة الحركات الاهتزازية لمجموعات الذرات والجزيئات . وكما في حالة المطلقين فوق البنفسجية والمرئية ، فإن مواضع أشرطة الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء تلعب دوراً هاماً في التعرف على المجموعات الوظيفية ، وفي توضيح البنية الجزيئية ، وذلك لأن جميع الجزيئات ستخضع لهذا النوع من الحركة . وكأداة عملية ، فإن هذه المنطقة توفر فرصاً ممتازة لتوضيح البنية .

ونصمان تفسير صحيح وسريع للطيف ، يجب أن تُتسلَّك طريق مُنسقة وذلك بمقارنة الطيف الذي يُحصل عليه بقائمة تُحقَّق تمهيدية (preliminary check list) ، كالقائمة المبينة في الجدول ١٨ - ٥ . وباستخدام هذه البيانات كدليل ، يمكن بواسطتها الوصول لتفسيرات أكثر تعقيداً وذلك بالرجوع إلى المرجع الخاص والتكرُّسات والكتب التي تحوي أطرافاً معروفة ، ومخططات المضاهاة correlation charts مثل التي تظهر في الشكل ١٨ - ٢ .

الجدول ١٨ - ٥: قائمة تحقق تمهيدية مفيدة في تفسيرات طيف المنطقة تحت الحمراء

الطيف	تحديد المجموعات
١ - امتصاص عند ٢.٥ - ٣.٢ ميكرومتر التحقق: ٥.٧١ - ٦.١ ب ٥.٩ - ٦.٧ ج ٧.٥ - ١٠.١ د حوالي ١٥.٠	مركبات تحوي N-H, O-H أحماض أميدات (يظهر شريطين في العادة) مركبات تحتوي على -O- أبيات أولية (عريض) أوليغينات ، مركبات أروماتية المحاط البرينيد (ضعيف)
٢ - امتصاص حاد عند ٣.٢ - ٣.٣٣ ميكرومتر التحقق: ٥.٠ - ٦.٠	أوليفات مركبات أروماتية (شريطين)
٣ - امتصاص حاد عند ٣.٣٥ - ٣.٥٥ ميكرومتر التحقق: ٦.٧١ - ٧.٠ ب ٧.١ - ٧.٤ ج ١٣.٣ - ١٣.٩	مركبات أروماتية (عدة أشرطة قوية جداً) مركبات أليفاتية - CH_2-CH_2- CH_2 $-(\text{CH}_2)_n$ الدهيدات الدهيدات وكيتونات استيينات ، نيتريلات استرات ، هاليدات أسيل (قمة واحدة) إنها يدرينات (قممان) مركبات تحتوي على -O- الدهيدات ، كيتونات ، أحماض - مركبات تحتوي على -O- (ملاحظة : ربما تختلط مع الأشرطة الهيكلية skeletal bands) مركبات أروماتية وكلوريدات .
٤ - شريطين ضعيفين عند ٣.٤ - ٣.٧ ميكرومتر التحقق: ٥.٧ - ٦.١	
٥ - امتصاص ٤.٠ - ٥.٠ ميكرومتر	
٦ - أشرطة قوية واحدة عند ٥.٤ - ٥.٨ ميكرومتر التحقق: ٧.٥ - ١٠.٠	
٧ - أشرطة قوية وحادة عند ٥.٧ - ٦.١١ ميكرومتر	
٨ - أشرطة قوية عند ٧.٥ - ١٠.٠ ميكرومتر	
٩ - أشرطة قوية عند ١١.٠ - ١٥.٠ ميكرومتر	



النسبة ١٨ : ٢ : الترددات الموزونة للمجموعات في منطقة الجيب تحت الحمراء . لقد اشير للنمات التوافقية overtone

ملاحظة

Courtesy of N. D. Colthup, Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Co., and the editor : (مأخوذ عن)

for of the Journal of the Optical Society)

ومع أنه من الممكن الوصول إلى استنتاجات تتعلق بالخواص التركيبية للجزيء ، من البيانات الطيفية في المنطقة تحت الحمراء ، إلا أنه من الأفضل أن تُضمَّن قياسات أخرى ، وذلك لغرض الدراسات الخاصة بالتركيب . وعموماً ، فإن هذه القياسات الإضافية تُدعم الاستنتاجات التي تُحصل عليها من الأطياف في المناطق تحت الحمراء . فيمكن بسهولة قياس بعض الخواص الطبيعية للمواد مثل درجة انصهار ، ودرجة الانكسار ، وبالإضافة إلى هذه الخواص ، يمكن عمل القياسات التالية :

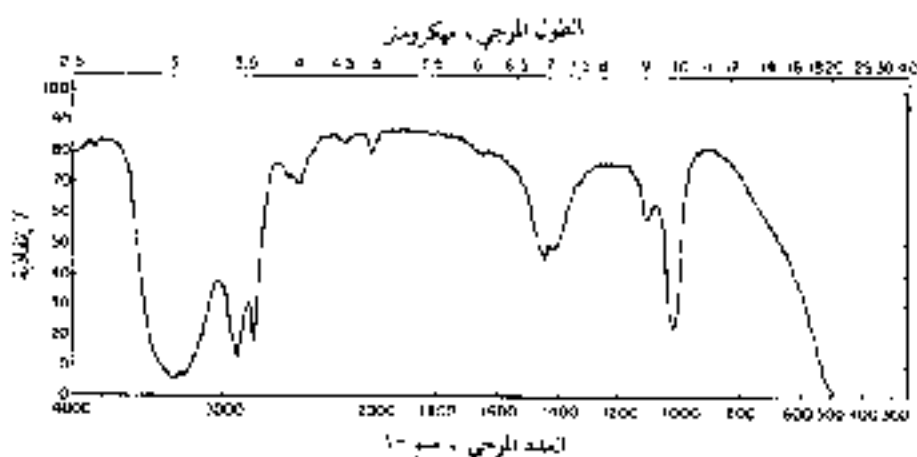
التحليل الأولي (العنصري) elemental analysis ، أطياف الرنين النووي المغناطيسي (nmr) ، أطياف الكتلة mass spectra ، القياسات في المنطقة فوق البنفسجية ، الخواص الكهروكيميائية . وتجدر الإشارة في هذا الصدد إلى ضرورة اكتساب خبرة عملية وافرة حتى يصبح بمقدور الشخص أن يفسر أطياف المنطقة تحت الحمراء بشكل روتيني .

أمثلة على الأطياف Examples of Spectra

إنه لمن الصعوبة بمكان أن تُستخدَم الطيف في كل من المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء لتفسير البنية الكاملة للجزيء . ومع ذلك ، فهناك بعض الخصائص البنيوية التي من الممكن أن تُجمَع من البيانات الطيفية التي يُحصل عليها . وفي هذا النوع من الدراسة ، من المهم أيضاً الإلمام بمعلومات متكاملة عن العينة ، فذلك سيعطي إشارة مسبقة لنوع الجزيء الذي سيلاحظ .

الشكل ١٨ - ١ :

عينة مجهولة لا تُمثّل في المنطقتين ، فوق البنفسجية والمرئية . وسُجِّل طيفها في المنطقة تحت الحمراء ، حيث يظهر في الشكل ١٨ - ٣ . ما المعلومات التي يمكن أن تُستنتج حول تركيب هذه المادة المجهولة ؟



الشكل ١٨ - ٣ : طيف المنطقة تحت الحمراء لمركب مجهول . (مأخوذ من : Sadlier Research Laboratories, Philadelphia, Pa.)

Philadelphia, Pa.)

بالرجوع إلى قائمة التحقق التمهيدية ، فإنه يمكن إدراج البيانات في جدول خاص كما هو مبين في الجدول ١٨ - ٦

الجدول ١٨ - ٦ : التفسيرات التمهيدية لطيف المنطقة تحت الحمراء المبين في الشكل ١٨ - ٣

الطيف (انظر الشكل ١٨ - ٣)	التحقيق (ميكرومتر)	تحديد المجموعات
١ - شريط عريض عند ٣ ميكرومتر		OH أو NH (مرتبطة برابطة هيدروجينية)
لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	ليس حامضاً
لا يوجد امتصاص	٥٩ - ٦٧	ليس أميداً
٩٨ ميكرومتر	٧٥ - ١٠٠	من المحتمل - O -
١٦ ميكرومتر		من المحتمل ، أمين أولي (—NH ₂)
٢ - لا يوجد امتصاص	٣٢ - ٣٣٣	المجموعات اللامشبعة غير موجودة
		ليس أروماتياً
٣ - أشعة عند ٣.٤ و ٣.٥٥ ميكرومتر		اليقاتي C-H
شريط عند ٧.٥ ميكرومتر		—CH ₃ أو —CH ₂
٧.٦ ميكرومتر	٧١ - ٧٤	CH ₃
لا يوجد امتصاص	١٣٢ - ١٣٩	بنفي وجود —(CH ₂) _n —
٤ - لا يوجد أشعة ضعيفة عند ٣.٤ - ٣.٧ ميكرومتر		ليس أندريد أو كيتوناً
لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	
٥ - لا يوجد امتصاص	٤٠٠ - ٥٠	
٦ - لا يوجد امتصاص	٥٤ - ٥٨	
٧ - لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	
٨ - شريط عند ٩٨ ميكرومتر		- O -
٩ - لا يوجد امتصاص	١١٠ - ١٥٠	كحول ، إيثر

هذا ، ومن البيانات التي يُحصل عليها حتى هذا الحد ، يمكن استبعاد عدد من المجموعات الوظيفية مثل الألدهيدات والكيتونات والأحماض والنيتريلات والهالوجينيات . كذلك فإن الجزئيء في هذه المادة ليس أروماتياً أو لا مشبع unsaturated ، وذلك لغياب الامتصاص في النطقتين فوق البنفسجية وتحت الحمراء . ومن الممكن القول بأن الجزئيء يحتوي على CH (من المحتمل على شكل CH₂) وكذلك على مجموعة OH أو NH المرتبطة برابطة هيدروجينية (انظر الشكل ١٨ - ٢) هذا ومن الضروري الآن التمييز بين NH و OH . فمن الممكن أن يظهر من مخططات المصاهات

المبينة في الشكل ١٨ - ٢ أن مجموعتي NH و OH تظهران في الطيف عند الاطوال الموجية التالية :

NH	O—H (أولي)
٢ر٦ - ٢ر٣	٢ر٦ - ٢ر٣
٥ر٧ - ٩ر٣	٩ر٨ - ٧ر٣
٧ر٧ - ١١ر٤	٧ر٤ - ٧ر٨
١٤ر٤ - ١٤ر٥	٩ر٥ - ١٠

وبالرجوع إلى الطيف ، فإنه يتطابق أكثر مع كحول أولي primary alcohol عن كونه أمين أولي primary amine . وهكذا ، فيُستنتج بأن الجزيء هو لكحول أولي مشبع .

هذا ويلزم معلومات إضافية لتحديد التركيب المضبوط للجزيء . وهكذا فقد أدرجت فيما يلي بعض الخواص الطبيعية الأخرى مثل الوزن الجزيئي ، درجة الغليان ، درجة الانصهار ، الحالة الطبيعية ، التحليل الأولي :

الوزن الجزيئي	٣٢٠.٣
درجة الغليان	٦٤.٧ م
الحالة الطبيعية	سائل صافي على درجة حرارة الغرفة
C%	١٢.٩
H%	٣٧.٥
O%	٤٩.٩
	١٠٠%

الصيغة الأولية (التجريبية) CH_2O

وهكذا ، فمن البيانات الإضافية يصبح من الواضح أن الجزيء المجهول إيثانول .

الأسئلة Questions

- ١ - اشرح كيف يستخدم طيف مركب ما للتحليل النوعي .
- ٢ - اشرح واعط أمثلة على أنواع الانتقالات التي تحدث في الجزيئات العصبية .
- ٣ - ما المقصود بالمصطلحات التالية : إزاحة باثو كرومية ، إزاحة هيسوكرومية ، الفرط الفلوري ، النقص اللوني ؟ أعط مثالاً لكل منها .
- ٤ - صف التأثيرات الطيفية الناتجة عن إضافة حاملات اللون إلى الجزيء .
- ٥ - ما أنواع الانتقالات الطيفية المناسبة للمعقدات ؟
- ٦ - أي أنواع الانتقالات الطيفية يمكن أن يُستخدَم لزيادة الحساسية في التحليل الكمي .
- ٧ - بين كيف تُستخدَم منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي لأغراض التحليل النوعي .

المسائل Problems

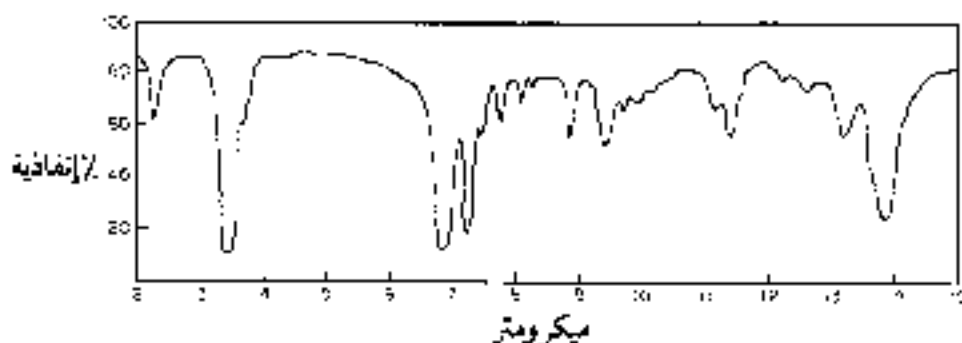
١ - تبنّياً بـقيم عظمى λ وعظمى ϵ للمركبات التالية من البيانات المعطاة في الجدول ١٨ - ١ :

أ - نيتروإيثان	هـ - نيتروبنزين
ب - حامض بروبيويك	و - سبيكيد الهيدروجين
ج - ميثيل أيسوبيوتيل كيتون	ز - بروين
د - فورمالدهيد	

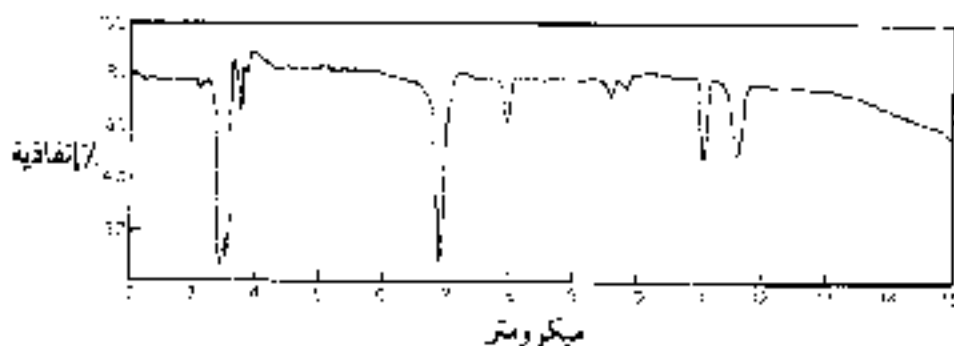
٢ - من البيانات المعطاة في الجدولين ١٨ - ١ و ١٨ - ٣ ، تبنّياً بـقيم كل من عظمى λ وعظمى ϵ (تكمل من المركبات التالية :

أ - هيكساتراين	د - $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H}$
ب - OCHCHCHO	هـ - $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
ج - $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	

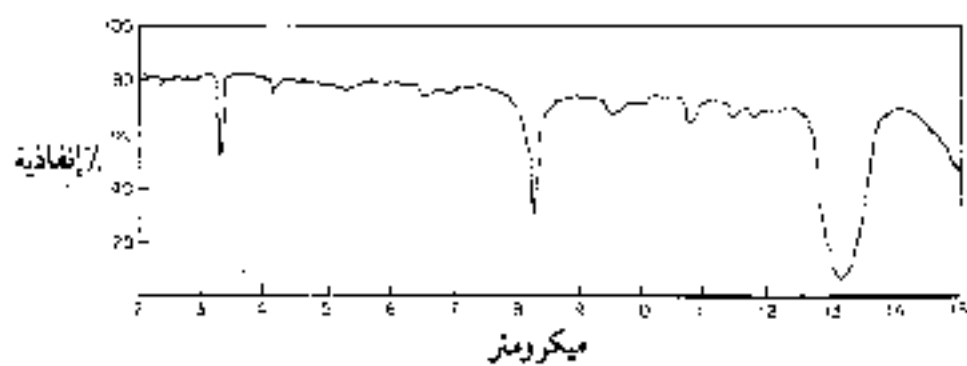
٣ - مركب صيغته الأولية C_8H_8 ، 1688 cm^{-1} . ما تركيب هذا المركب إذا كان طيفه هو المبيّن أدناه ؟



٤ - مركب وزنه الجزيئي ٨٤ و صيغته الأولية CH_2 . ما تركيبه إذا كان طيفه هو المبيّن أدناه ؟



• - مركب وزنه الجزيئي ١١٩,٣٩ ودرجة غليانه ٩٦°م ، وطيفه مبين أدناه قم تركيبه ؟



الفصل التاسع عشر

التحليل الكمي بطرق الامتصاص الطيفية Quantitative Analysis in Absorption Spectroscopy

مقدمة Introduction

يتوافر كثير من المقالات العلمية التي تُعالج استخدام طرق الامتصاص الطيفية في التحليل الكمي ، ويمكن الحصول عليها من المراجع العلمية الأساسية . يمكن ذكر بعض النماذج لتطبيقات هذه الطرق فيما يلي : طرق تحليل الأدوية ، (drug assay) ، وتحديد نقاوة المركبات العضوية ، والتحليل الطيفية (clinical analysis) ، وتحليل الفلزات النادرة . وسيُبحث هذا الفصل الخطوات الضرورية للقياسات الكمية بواسطة طرق الامتصاص الطيفية ، وستُوضح هذه الخطوات بأمثلة متعددة .

وعند تقويم طرق القياس الطيفية الضوئية ، فمن الضروري البحث عن خصائص معينة . وتُوضح القائمة التالية النخبات الأكثر أهمية ، والتي يجب أن تكون جزءاً من الطريقة ، أو أن تتضمنها مناقشة الطريقة :

- ١ - الامتصاصية الجزيئية (المولارية)
- ٢ - الاستقرار والحساسية بالنسبة للزمن ودرجة الحرارة .
- ٣ - تأثير قيمة pH .
- ٤ - أطوال الامتصاص للمتعاقلات والنواحي
- ٥ - طبيعة التفاعل ، وتضمن معرفة حساب الكميات للتفاعل ، وبعض التفاصيل العملية الأخرى .
- ٦ - رسم علاقة قانون بير بيانياً ، ومدى التركيز الذي تكون فيه هذه العلاقة خطية
- ٧ - التداخلات وطرق التخلص منها .

وتجدر الإشارة إلى أن كثيراً من المركبات غير العضوية والعضوية البسيطة لا يمكن تعيينها بطرق الامتصاص ، وذلك بسبب صغر قيم امتصاصياتها الجزيئية وهكذا فإنه يمكن تحسين الحساسية ، وصحة القياس ، باستخدام واحد من الأساليب التقنية العملية التالية

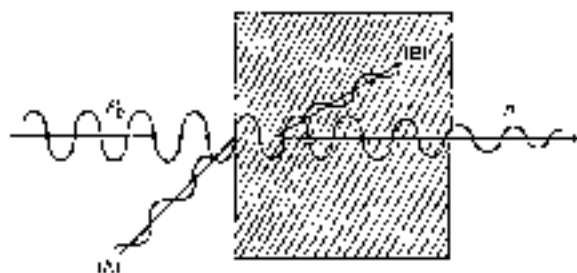
- ١ - طرق القياس اللونية الدقيقة (precision colorimetry) . ويتم في هذه الطرق تحويل الأجهزة المستخدمة ، مما يؤدي إلى اتساع كل من تدريجيّ الامتصاص والنسبة المثوبة للإنفاذية . وعند استخدام هذه الأجهزة على تحولات ، فإنها تساعد في تعيين المواد التي لها امتصاصيات حزئية صغيرة .
- ٢ - تكوين المعقدات . ويتم في هذه الطرق تحويل الأيونات غير العضوية إلى معقدات . ونظراً للتغير الذي يتم في كل من التناسق Coordination ، وتكوين الحلقة ring formation ، والتراكيب الفراغية spatial configuration ، فإن الامتصاص يزداد بكمية كبيرة بالإضافة إلى إزاحته إلى أطوال موجية أخرى (أنظر الفصلين ١٥ و ١٨) .

٣ - المعايرة الضوئية photometric titration . تعد هذه طريقة قياس حجمية عادية . والفرق الوحيد بينها وبين طرق القياس الحجمية ، يتمثل في استبدال العين بجهاز لقياس الامتصاص . وتتميز هذه الطريقة بالسهولة وصحة القياس ، حيث يتم الكشف عن التغير في الامتصاص باستخدام جهاز لهذا الغرض . هذا ، ويمكن متابعة أي تفاعل يصاحبه تغير في الامتصاص بواسطة هذا الأسلوب التفي .

٤ - التثبيت (quenching) ، ويعتمد أسلوب هذه الطريقة (من المحتمل أن تكون أقل الطرق الأربع استخداماً) على أساس أن المادة المحللة ستتفاعل مع مادة أخرى تتميز بقدرة عالية للامتصاص ، وأثناء التفاعل ، ينقص الامتصاص بدرجة كبيرة . وهكذا ، فيجب أن يجري قياسات . ففي الحالة الأولى ، يضاف امتصاص الكاشف المتفاعل ، وفي الحالة الثانية ، يُعَيَّن الامتصاص بعد إضافة العينة . وتُربط علاقة بين كل من الفرق بين قيمتي الامتصاص في الحالتين والتركيز . وتتطلب هذه الطريقة منحني تعيير .

التحليل الكمي : المنطقة فوق البنفسجية - المرئية . Quantitative Analysis: Ultraviolet-Visible

إن الأساس الذي تعتمد عليه طرق القياس الطيفية الكمية ، هو التزام النظام الذي ستجرى عليه عملية القياس بقانون بير ، فعندما يصطدم الإشعاع بعينة موضوعة في خلية ، فإن كل كم (quantum) من الإشعاع يمكن أن يتأثر مثلما هو موضح في الشكل ١٩ - ١ . فإذا كانت قيم كل من الانعكاس ، والتبعثر ، والانكسار ، صغيرة جداً ، فإن تغير النسبة $\frac{P}{P_0}$ سيتبع قانون بير ، شريطة أن لا تبرز أي مشاكل كيميائية (انظر الفصل السابع عشر) . وهكذا فسيكون من الممكن ربط علاقة كمية بين الإنفاذية أو الامتصاص والتركيز . ومن ناحية أخرى ، فإذا كان عدد الانعكاسات أو كمية الضوء المتبعثر كبيرة ، فإن هذه الخصائص ستؤدي إلى تقليص استخدام قانون بير . ومن حسن الحظ ، فإن الانعكاس أو التبعثر ليس دائماً غير مرغوبين ، وأخففة أن كلاً منها يمكن أن يُستخدم في العلاقة الكمية .



الشكل ١٩ - ١ : الفعل المتبادل بين الإشعاع والمادة . عندما يمر الإشعاع خلال وسط فيمكن أن يُمتص ، ويُعكس (A) ويتبعثر (B) ويُنفذ .

وهناك طرق عدة مفيدة لمعالجة بيانات الامتصاص التي تُفضل عليها في عمليات التحليل فمع أن تدريب الامتصاص absorbance scale يُعطي المدى من صفر حتى ما لا نهاية ، إلا أن أفضل صيغة للقياس تكون في مدى الامتصاص بين ٠.١ إلى ٠.٩ ، وهكذا ، فيجب تهيئة الظروف العملية للتجربة ، بحيث تكون قيم الامتصاص دائماً ضمن المدى المذكور . فإذا كان امتصاص المحلول عالياً جداً ، فيجب تخفيف هذا المحلول ، وبالمقابل ، فإذا كان الامتصاص صغيراً جداً فليزوم زيادة تركيز المحلول . ومن المعتاد ، أن تُبنى القراءات ، في مثل هذه الحالات ، على

قياسات ضيفية ضوئية أولية . ويمكن توقع خطأ في التعيينات الكمية مقداره ٢٪ أو أقل من هذا ، وذلك تحت ظروف عملية آلية مُفضَّلة .

وكما سيُوضح في الأمثلة التالية ، فإنه من الممكن تطبيق قانون بير على التعيينات الكمية ، تحت مُتغيرات متعددة . وتعتمد جميع الحسابات في الأمثلة الميَّنة (ما عدا حالة واحدة) ، العلاقة الخطية ، بين الامتصاص وتركيز النصف الذي يمتص . وطريقة التعبير : هي الطريقة الوحيدة التي يمكن أن تُستخدم ، عندما يحدث انحراف عن قانون بير .

Standard Comparison

طريقة المقارنة بمادة قياسية

يمكن التعبير عن امتصاص المادة المجهولة ، A_1 ، وامتصاص المادة القياسية ، A_2 ، بقانون بير على النحو التالي :

$$\epsilon_1 b_1 C_1 = A_1$$

$$\epsilon_2 b_2 C_2 = A_2$$

وهكذا فإن :

$$\frac{\epsilon_1 b_1 C_1}{\epsilon_2 b_2 C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

وحيث أن $\epsilon_1 = \epsilon_2$ (للمركب نفسه) وكذلك $b_2 = b_1$ (إذا استُخدمت الخلية نفسها للقياس في الحالتين : غالباً ما يكون طول المسار الضوئي للخلية ١ سم) ، وهكذا فيمكن القول أن :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

مثال ١٩ - ١ : أُذيبت عينة من الفولاذ وزنها ١.٠٠٠ جم في HNO_3 . وأُكَبِدَ Mn الموجود في العينة إلى KMnO_4 وذلك بواسطة KIO_3 ، ثم خُفِّفَ المحلول الناتج إلى ١٠٠ مل . وكانت قراءة الإمتصاص لهذا المحلول عند الضوء الموجي النوصوف هذه الحالة هي ٠.٧٠٠ وذلك باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١.٠٠ سم . فإذا قيس امتصاص محلول قياسي من KMnO_4 تركيزه 1.52×10^{-4} ص تحت الظروف نفسها وأعطى امتصاصاً مقداره ٠.٣٥٠ ، فما النسبة المئوية للمنجيز Mn في الفولاذ .

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{0.700}{0.350} = \frac{C_1}{1.52 \times 10^{-4} \times 1.00}$$

$$[Mn] = [KMnO_4] = 3.04 \times 10^{-4} \text{ م} = C_1$$

$$Mn\% = \frac{C_1 \times \text{وزن Mn الذري} \times \text{عامل التخفيف}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\text{Mn\%} = \frac{3.04 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر} \times 54.94 \text{ جم/مول} \times 100 \times \text{لتر} \times (1000 / 1000 \text{ مل}) \times 100}{1000 \text{ حجم}}$$

$$\text{Mn\%} = 0.17\%$$

طريقة إضافة المادة القياسية Standard Addition

يُحضّر في هذه الحالة محلولين : المحلول أ ، يحتوي على المادة المجهولة فقط ، والمحلول ب ، يحتوي على حجم معلوم من المحلول أ ، مضافاً إليه حجم معلوم من محلول قياسي للمادة المجهولة التركيز نفسها ، ثم يُقارَن المحلول أ مع المحلول ب ، وهكذا فيمكن التعبير عن امتصاص كل من المحلولين أ ، ب على النحو التالي :

$$\text{محلول A} = \text{محلول bC}$$

$$\frac{\text{محلول - قياسي A}}{\text{جميع V}} = \frac{\text{bC (محلول + قياسي V}_1\text{C} + \text{قياسي V}_2\text{C)}}{\text{جميع V}}$$

حيث V_1 هي حجم المحلول المجهول أ ، V_2 هي حجم المحلول القياسي ، V هي الحجم الكلي في محلول ب أي $V_1 + V_2$ ، هذا شريطة أن لا يتغيّر المحلول الجديد مرة أخرى . وبأخذ النسب بين المعادلتين المذكورتين أعلاه ، يمكن الحصول على المعادلة النهائية التالية .

$$\frac{\text{محلول C جميع V}}{\text{(محلول + قياس V}_1\text{C} + \text{قياس V}_2\text{C)}} = \frac{\text{محلول A}}{\text{A (محلول + قياس)}}$$

$$\text{محلول C} = \frac{\text{قياسي V}_2\text{C محلول A}}{\text{(محلول + قياس A) محلول - V محلول A V}_2}$$

(١٩ - ١)

المثال ١٩ - ٢ : أُخذ جزءان منفصلان من محلول العينة المحضرة سابقاً في المثال ١٩ - ١ ، حجم كل منها ٥٠٠ مل ، ثم أُضيف لأحدهما ٥٠٠ مل من محلول KMnO_4 القياسي ($10^{-4} \text{ ج} \times 100$) وكانت البيانات التي حُصل عليها على النحو التالي :

المحلول الأصلي	المحلول المجهول	المحلول المجهول + المحلول القياسي
٥٠٠ مل من العينة	٥٠٠ مل من العينة	٥٠٠ مل من العينة
لا شيء	لا شيء	٥٠٠ مل من المحلول القياسي الذي تركيزه $10^{-4} \text{ ج} \times 100$
الحجم الكلي	٥٠٠ مل	١٠٠٠ مل

فإذا كان امتصاص المحلول الأول ٠.٧٠ ، وامتصاص المحلول الثاني ٠.٤٥٦ ، فإن تركيز المحلول المجهول ؟

$$\text{مجهول C} - \frac{\text{قياسي } V_2 \text{ مجهول A}}{(\text{مجهول + قياسي}) \text{ A مع } V - \text{مجهول } V_1 \text{ A}}$$

$$\text{مجهول C} - \frac{(200 \times 10^{-4} \text{ حـ})(5 \text{ مل})(20700)}{(10 \text{ مل})(165) - (0700)(5 \text{ مل})}$$

$$\text{مجهول C} = 37.04 \times 10^{-4} \text{ حـ}$$

قانون بير Beer's Law

يمكن حساب تركيز المحلول الذي يمتص الاشعاع بواسطة قانون بير ، شريطة معرفة امتصاصية الصنف الذي يمتص .

المثال ١٩ - ٣ : من البيانات المعطاة في المثال ١٩ - ١ ، احسب نسبة المنجنيز في عينة الفولاذ .

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.350}{1.0 \times 10^{-1} \text{ حـ} \times 100 \text{ سم}} = 2300 \text{ لتر/مول سم}$$

وبمعرفة هذا الثابت مع البيانات الأخرى للمحلول المجهول ، يمكن حساب تركيز المحلول المجهول وذلك على النحو التالي :

$$C = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.700}{2300 \text{ لتر/مول سم} \times 1.0 \text{ حـ}} = 37.04 \times 10^{-4} \text{ حـ}$$

هذا ويمكن حساب وزن المنجنيز ونسبته المئوية في العينة بالطريقة نفسها كما في المثال ١٩ - ١ .

طريقة التعبير Calibration

إن المبدأ في هذه الطريقة هو أن يُحضّر سلسلة من المحاليل القياسية ، التي تحتوي تراكيز معلومة من الصنف الذي يُمتص . ثم يُقاس امتصاص كل من هذه المحاليل ، ويُرسم بيانياً العلاقة بين قيم الامتصاص والتراكيز المناظرة لها . لم تُعامل المادة المجهولة بالطريقة نفسها كالمحاليل القياسية ، ويُقاس امتصاص هذه المادة وتُستخدم قيمة الامتصاص هنا لقراءة التركيز مباشرة من منحنى التعبير .

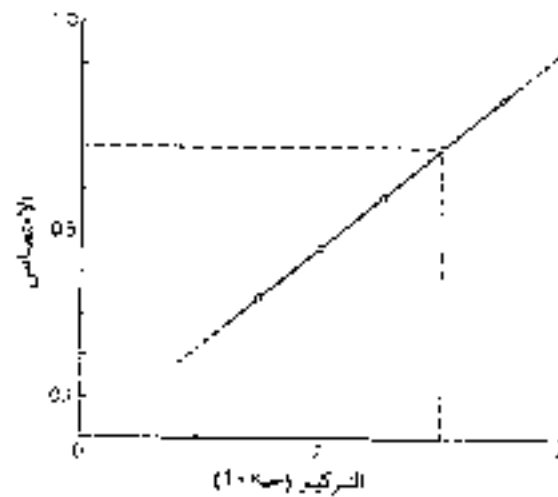
وتُستخدم طريقة التعبير أكثر من أي طريقة أخرى ، وذلك لأغراض التحعينات الكمية . وتتماز هذه الطريقة على غيرها بأنها تُعدّل عدد من القيم للحصول على أفضل خط يتلاءم مع البيانات (أنظر الفصل الثالث) . وهكذا ، فإن التحعينات الكمية ستكون بهذه الطريقة أكثر صحة من تلك التي يحصل عليها باستخدام قيمة واحدة من البيانات المستخدمة هنا ، وذلك لحساب الامتصاصية الجزئية .

والعينات التي يُتم معالجتها بسهولة كما قُيِّن في الأمثلة المذكورة أعلاه ليست كثيرة في التطبيقات العملية ، وذلك لأنه غالباً ما يتواجد في محلول العينة عناصر أخرى التي بدورها ستتداخل في عملية التحليل بطريقة من عدة طرق ، فمثلاً ، هناك أصناف في المحلول ربما تَمْتَص على الطول الموجي نفسه . ومن نماذج المشاكل الأخرى التي تواجه عملية التحليل : ذاتية الكواشف المستخدمة ، ثبات اللون ، النقاوة ، توافر الكواشف ، مُمَيَّزَات الجهاز .

المثال ١٩ - ٤ : من البيانات المعطاة في المثال ١٩ - ١ ، ومن منحنى التعبير المنبئ في الشكل ١٩ - ٢ ، احسب النسبة المئوية للسنجنيز في العينة .

$$\text{مجهول} A = 0.700$$

بالرجوع إلى منحنى التعبير ، نجد أن تركيز المحلول المجهول هو 3.10×10^{-4} ح ثم تُحسب النسبة المئوية للسنجنيز بالطريقة نفسها المستخدمة في المثال ١٩ - ١ .



الشكل ١٩ - ٢ : رسم تعبير بياني لقانون بير في محلول بيرمنجنات البوتاسيوم

المثال ١٩ - ٥ : إن النهاية العظمى لامتصاص مادة الكيورونيوم alcuronium (مادة مُهَدِّنة للتوتر العضلي) تظهر عند طول موجي مقداره ٢٩٢ نانومتر . حُضِرَت مجموعة محاليل قياسية من هذه المادة ثم قيس الامتصاص لكل منها وكانت النتائج على النحو التالي :

التركيز (ح)	الامتصاص
5.00×10^{-4}	٠.٢٢
1.00×10^{-3}	٠.٤٣
2.00×10^{-3}	٠.٨٥
المحلول المجهول	٠.٧٣

فإذا استُخِبت الخلية نفسها (طول مسارها الضوئي ١٠٠ سم) لجميع التعينات بحسب تركيز المحلول المجهول .

الطريقة (١) :

$$\frac{A_{\text{قياسي}}}{C_{\text{مجهول}}} = \frac{A}{C}$$

$$\frac{0.85}{0.73} = \frac{0.10 \times 200}{C_{\text{مجهول}}}$$

$$C_{\text{مجهول}} = 0.10 \times 172$$

الطريقة (٢) :

$$\epsilon_{bc} = A$$

$$\frac{0.85}{(0.10 \times 200 \text{ لتر}^{-1} \text{ سم})} = \frac{A}{bc} = \epsilon$$

$$\epsilon = 43 \times 10^3 \text{ لتر مول}^{-1} \text{ سم}^{-1}$$

$$C = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.73}{43 \times 10^3 \text{ لتر مول}^{-1} \text{ سم}^{-1} \times 100 \text{ سم}} = 0.10 \times 170$$

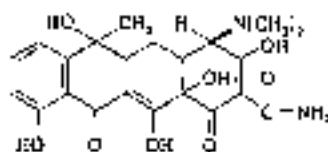
Analysis of Organic Compounds

تحليل المركبات العضوية

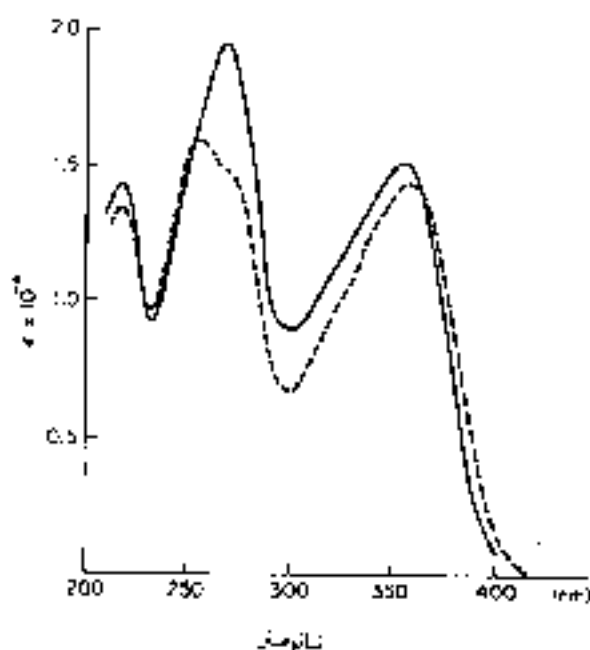
لقد تبيّن في الفصل الثامن عشر أن هناك عدداً كبيراً من الجزئيات العضوية تمتص الاشعاع في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية . ويمكن تعيين تلك الجزئيات التي لها امتصاصيات جزيئية عالية بطريقة مباشرة ، أما تلك التي تكون امتصاصياتها قليلة ، فانهما من الممكن أن تُحوّل بطريقة كيميائية إلى مشتقات لها امتصاصيات جزيئية عالية .

ويمكن القول ، أن عملية تعيين مكوّن واحد يمتص الاشعاع تكون بشكل عام سريعة ، هذا ، على فرض أنه المكوّن الوحيد الذي يمتص في مخلوط العينة ، أو أنه المكوّن الذي يمتص على الطول الموجي المحدّد لعملية التحليل . ومن الناحية العملية فان الخطوة الأولى في التحليل تتم بمسح طيف الامتصاص للعينة ، ثم يُختار الطول الموجي الذي سيُستخدم لعملية القياس (يستخدم عادة ، الطول الموجي المناظر لنهاية النمطي لامتصاص) .

فمثلاً ، يمكن تعيين هيدروكلوريد تتراسايكلين tetracycline hydrochloride الموضح تركيبه أدناه ، وذلك بطريقة



القياس الطيفية الضوئية . ويُستخدَم هذا المعيار كلواء مضاد للجراثيم antimicrobial وكمضاد حيوي للحيوانات . ويظهر طيف امتصاص هذا المركب في الشكل ١٩ - ٣ ، وتُظهِر كذلك النهاية المعطى للامتصاص على طولين موجيين هما ٢٦٨ و ٣٥٥ نانومتر .



الشكل ١٩ - ٣ : طيف الامتصاص لكل من : تتراسايكلين (—) و دوكسي تتراسايكلين (- - -) في ٠.١ ع . H_2SO_4

[مأخوذ من : A.P. Doerschuk, B.A. Buller, J.R.D. McCormick. JACS, 77, 4689 (1955) Copyright by the American chemical Society]

ويمكن اتباع الطريقة العملية التالية لتعيين النسبة المئوية لمركب تتراسايكلين في قرص من أقراص هذه المادة فتُحضَر مجموعة من المحاليل القياسية (ما بين ١٠^{-٤} و ١٠^{-٥} حـ) وذلك في محلول ٠.١ ص HCl ثم تُعَيَّن قيمة امتصاص كل من هذه المحاليل على طول موجي مقداره ٣٥٥ نانومتر .

ولتحضير عينة التتراسايكلين ، تُؤخذ عشرة أقراص ، تُسحق ، ثم تُخلط بشكل متجانس ، ويُوزن ، بالضغط ، مقدار من هذا الخليط ، ويُحَقَّق بالمذيب إلى الحجم المطلوب ، ويقاس الامتصاص له ، ثم يُحَسَّب التركيز بالمقارنة مع المحاليل القياسية .

المثال ١٩ - ٦ : عُولِجَتْ عشرة أقراص من هيدروكلوريد تتراسايكلين (الوزن الجزيئي ٤٨٠.٩) كما ذكر

سابقاً ، وأُخذ جزء منها ووزن بالضغط ، وكان وزنه ٠.٤٥٠ جم ، ثم أُذيب في ١٠٠ لتر من ٠.١ ص HCl ، وأُخذ بعد ذلك ١٠.٠ مل بالضغط من المحلول وَخُفِّفَتْ إلى ١٠٠.٠ مل في دورق قياس حجمي . ووجد أن امتصاص هذا المحلول في خلية طول مازها الضوئي ١.٠ سم هو ٠.٩٤٠ . احسب النسبة المئوية لهيدروكلوريد - تراسايكلين في القرص الواحد .

رقم المحلول القياسي	التركيز (مول / لتر)	الامتصاص	b (سم)
١	$10^{-1} \times 2.50$	٠.٤٦	١.٠٠
٢	$10^{-1} \times 4.20$	٠.٧٦	١.٠٠
٣	$10^{-1} \times 5.90$	٠.٩٠	١.٠٠
٤	$10^{-1} \times 7.40$	١.١٥	١.٠٠

إذا كان الرسم البياني لقانون بير خطياً في المنطقة التي تمتص فيها العينة المجهولة ، فيمكن استخدام طريقة المقارنة بمادة قياسية . وعليه فإن ،

$$C_{\text{عينة}} = C_{\text{قياسي}} \left(\frac{A_{\text{عينة}}}{A_{\text{قياسي}}} \right) = \frac{(10^{-1} \times 2.50) (0.940)}{0.46}$$

$$C_{\text{عينة}} = 5.11 \times 10^{-2} \text{ مـ}$$

وللتأكد بأن الخسابات صحيحة ، يمكن مقارنة العينة بالمعايير القياسية الأخرى ، ثم يُؤخذ معدل القيم المحسوبة في جميع الحالات ، وذلك كما يلي :

المحلول القياسي	تركيز العينة المجهولة (مـ)
١	$10^{-1} \times 5.11$
٢	$10^{-1} \times 5.19$
٣	$10^{-1} \times 5.22$
٤	$10^{-1} \times 5.23$

إذن ، عينة $C = 5.18 \times 10^{-2} \text{ مـ} \pm 0.04 \times 10^{-2}$ (معدل الانحراف) ثم تحسب النسبة المئوية لهيدروكلوريد تراسايكلين على النحو التالي :

$$\% \text{ هيدروكلوريد تراسايكلين} = \frac{\text{حجم هيدروكلوريد تراسايكلين}}{\text{حجم عينة}} \times 100$$

$$\% \text{ هيدروكلوريد نترات البكتين } = \frac{1000 \text{ لتر (1000 لتر / 0.01 لتر) } \times 19.19 \times 10^{-4} \times 480.99 \text{ (حجم / مول) } \times 100}{450 \text{ جم}} = 6.55\%$$

تحليل المركبات غير العضوية Inorganic Analysis

نتم الطريقة الشائعة لتحويل الاصناف التي تقتصر الإشعاعات إلى أصناف تقتصر ، بواسطة تفاعل تعقد ، فإذا اختير عامل كلابية ، chelating agent ملائم ، فإن ذلك يؤدي إلى امتصاصات جزيئية عالية . وبالتالي فإن طرق القياس الطيفية الضوئية التي تُستخدم فيها المتصلات غالباً ما تنطبق لتحديد الأيونات الفلزية المنزرة .

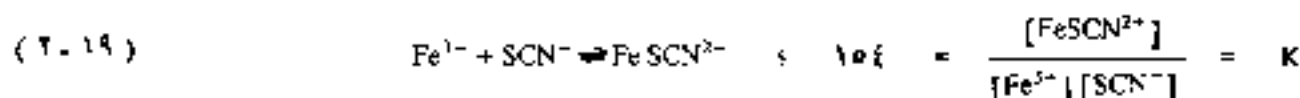
ولقد أُدرج في الجدول ١٩ - ١ عوامل تعقد عدة تُستخدم في طرق التحليل الطيفية الضوئية ، الخاصة بتحليل الأيونات الفلزية ، وعموماً ، فإن المتصلبات الأساسية لنجاح عملية التحليل الكمي ، بواسطة طرق القياس الطيفية الضوئية ، من خلال استخدام عوامل تعقد ، ستحدد بما يلي :

- ١ - يجب أن يكون تفاعل التعقد مكتملاً ، ويتفق مع حسابات كميته
- ٢ - يجب أن يكون المعقد مستقراً .
- ٣ - يجب أن لا يتداخل طيف امتصاص المعقد مع طيفي امتصاص المتصلة أو الأيون الفلزي .

وعلاوة على ما ذكر أعلاه ، فيمكن إحراز ميزتين أخريين عند تحويل الأيون الفلزي إلى معقد . فمثلاً سيتفاعل عامل الكلابية في الغالب فقط مع أعداد قليلة جداً من الأيونات الفلزية ، وهذا ما يُوفر شيئاً من الانتقائية عند تحويل المعقد . ثانياً ، حتى وإن كُوت أيونات فلزية متعددة معقدات مع الكاشف نفسه ، فإن خصائص الامتصاص لكل منها ، ربما تختلف عن الآخر ، لدرجة تسمح بتعيين أيون فلزي مُعين ، بوجود الأيونات الأخرى .

هذا وتؤثر قيمة امتصاص محاليل التعقدات ، بتغيرات متعددة ، ومن المحتمل أن يكون أهم هذه المتغيرات ، هو تأثير الاثران . وبوصح ذلك بالمثال الثاني .

يُكوّن الحديد (III) مع الثيوسيانات معقداً أحمر ذاتي وفقاً للتفاعل التالي :



الجدول ١٩ - ١ : نماذج لبعض الكواشف المستخدمة في التحاليل الطيفية الضوئية^(١)

الكاشف	التركيب	الأيون المحلل
١٠ ، ١ - فينثرولين	1,10-Phenanthroline	Fe(II)
٩ ، ٢ - ثنائي ميثيل - ١٠ ، ١ - فينثرولين	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline	Cu(I)
حامض سلفوساليسيليك	5-Hydroxyglucuric	$\text{Al(III)}, \text{Ti(IV)}$
ثيوبوريا	Thiourea	$\text{H (II)}, \text{OH}$
ملح نيتروزو R	Nitroso Resalt	Co(II)
٨ - هيدروكسي كينولين	8-Hydroxyquinoline	$\text{Zn(II)}, \text{Al(III)}, \text{Cu(II)}, \text{Ga(III)}, \text{In(III)}, \text{Mg(II)}, \text{Sr(II)}, \text{ethem}$
ثنائي نيرون	Dithizone	$\text{Pb(II)}, \text{Hg(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Bi(III)}$
أوكسيم - نيتروز	Benzeno- α -oxime	$\text{Co(II)}, \text{Mg(V)}$
ثنائي ثير أوكاميد	Dithiocarbamate	$\text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ba(II)}$
٩ - نيتروزو - ٢ - نافثول	1-Nitroso-2-naphthol	Co(II)
رودامين B	Rhodamine B	Sb(V)
ثنائي إيثيل ثنائي نيوكاربامات الصوديوم	Sodium diethyldithiocarbamate	Cu(II)

الكاشف	المركب	الأيون المحلل (ب)
كوبالتازين	Quinalizarin	B
١ ، ٣ - ثنائي ثيول تولوين	Toluene-3,4-dithiol	Sr(IV), Mo(V), W(VI)
١ ، ٢ - زيلينول	2,4-Xylenol	NO ₂ ⁻
ثورون	Thoron	Te(IV), Zr(IV)
ثنائي ميثيل جلايوكسيم	Dimethylglyoxime	Ni(II)
ارمينازو	Arsenazo	Hf(IV), Zr(IV)
اميتيل اسيتون	Acetylacetone	Be(II)
١ ، ٢ ، ٣ - ثلاثي بيريدين	2,2',2''-Terpyridine	Ce(II)
ثنائي سترويل ميثان	Dibenzylmethane	CO ₃ (II)

(أ) يتكون راسب في بعض الحالات مُذاب في مذيب عضوي .

(ب) إن الأيونات المترجمة هي تلك التي تُحلل في أغلب الحالات بالكشف المقابل . وعند إدراج أيون واحد فهذا لا يعني أن الكاشف منحصص لهذا الأيون فقط

والسؤال الذي يطرح نفسه هنا هو : ما كمية الثيوسيانات التي يجب إضافتها إلى الحديد لتؤكد أن ١٠٠٪ من الحديد قد استهلك تماماً لتكوين المعقد ؟ فحيث أن ثابت الاتزان صغير ، يجب أن تكون كمية الثيوسيانات المضافة فائضة بكمية كبيرة عن حاجة التفاعل ، وهكذا فإن الامتصاص يعتمد على تركيز الثيوسيانات . وفي نظام كهذا فإن قانون بير يربط الامتصاص مع تركيز المعقد ، وذلك لأن الصنف الوحيد في المحلول الذي يمتص الإشعاع ، ويُعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$E_b [FeSCN^{2+}] = A$$

نفترض أن تركيز الحديد (III) بقي ثابتاً . وحيث أن كلاً من الامتصاصية الجزيئية للأيون $FeSCN^{2+}$ ، وطول المسار الضوئي ثابتين ، فإنه كلما ازداد تركيز الثيوسيانات بميل الاتزان في المعادلة ١٩ - ٢ إلى اليمين ، مكوناً كمية أكبر من المعقد . وهكذا ، فإنه من الضروري إضافة فائض من الثيوسيانات ، وذلك لغرض تعيين تركيز الحديد (III) بقياسات صحيحة .

فإذا لزم ٩٩٩٩٩ مول٪ من الحديد (III) في عملية تكوين المعقد ، فإن نسبة تركيز $Fe(SCN)^{2+}$ إلى تركيز Fe^{3+} ستكون ٩٩٩٩٩/٠٠١ ، وبشعوب هذه القيمة ، في تعبيرات الاتزان الخاص بهذا التفاعل (المعادلة ١٩ - ٢) ، فإن تركيز الثيوسيانات المحسوب عندئذ سيعادل ٦٤٩٠ مرة قدر تركيز الحديد .

المثال ١٩ - ٢ : من البيانات المذكورة أدناه ، احسب تركيز الحديد في المحلول ، بافتراض أن الثيوسيانات موجودة بكمية فائضة كثيراً .

رقم المحلول القياسي	b (سم)	A عند ٤٦٥ نانومتر	تركيز المعقد (حـ)	E
١	١.٠٠	٢.٠٠	$10^{-4} \times 5.00$	1.00×10^{-4}
٢	١.٠٠	١.٢٠	$10^{-4} \times ١.00$	١.٢٠×10^{-4}
٣	١.٠٠	٠.٦٠	$10^{-4} \times ٥.00$	١.٢٠×10^{-4}
٤	١.٠٠	٠.١٣	$10^{-4} \times ١.00$	١.٣٠×10^{-4}
المحلول المجهول	١.٠٠	٠.٥٤		

وبمجرد النظرة الأولى ، يظهر بوضوح أن علاقة قانون بير البيانية ليست خطية في مدى التركيز المستخدم . فالمحلول القياسي الأول متركز جداً ، أما المحلول القياسي الرابع فهو مخفف جداً ، وذلك لأن قيمة امتصاص هذا المحلول تقترب من الصفر ، ولذا ، فإن خطأ كبيراً يمكن توقعه ، ولذلك فيمكن تحضير محلول قياسي آخر ، تركيزه يقع في المدى بين $10^{-4} \times ١.00$ و $10^{-4} \times ٥.00$ حـ ، وذلك للتأكد من قيم الامتصاصية الجزيئية هذين التركيزين . افترض أن التركيز الثالث (الجديد) يعطي الامتصاصية الجزيئية نفسها (١.٣٠×10^{-4}) .

وعليه ، فيمكن الآن حساب تركيز المحلول المجهول مباشرة ، باستخدام قانون بير ، وذلك على النحو التالي :

$$E_{bc} = A$$

$$0.54 = (C) (b) = (١.٠٠ \text{ سم}) (١.٣ \times 10^{-4} \text{ لتر/مول سم})$$

$$C = 4.15 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر}$$

ومع أن النيوبيانات استُخِذَت كعامل تعقّد لتعيين تركيز الحديد (III) ، إلا أن هذا النظام لا يلتزم تماماً بجميع المتطلبات المذكورة سابقاً وذلك للحصول على عملية قياس ناجحة . فالمعقد غير مستقر على مدى فترة طويلة من الزمن ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص قيمة الامتصاص . ونلاحظي طريقة تكوين معقد الحديد مع 10^{-4} - فينانترولين أكثر قبولاً لتعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية . ويمتاز هذا المعقد باستقراره على مدى فترة ضوئية ، وبامتصاصية جزيئية عالية . إلا أن المأخذ على هذه الطريقة : هو ضرورة اختزال الحديد (III) كميّاً إلى الحديد (II) وذلك بعد إذابة العينة .

النتال ١٩ - ٨ : نُفِلَّت ١٠.٠٠ مل من عينة ماء تحوي كمية نزرّة من الحديد إلى قمع فصل (separatory funnel) . وفي الوقت نفسه حُضِرَت مجموعة من المحاليل الحديدية القياسية . أُضيف هيدروكلوريك هيدروكسيل أمين إلى كل من عينة الماء والمحاليل القياسية وذلك لاحتزان أيونات الحديد إلى الحديدوز ، ثم أُضيف محلول منظم ، وتبع ذلك إضافة باثوفينانترولين bathophenanthroline إلى كل من المحاليل المذكورة . فإذا أُضيفت أيضاً ٠.٠٠٣ مل من كحول الاميل (لا يمتزج مع الماء) إلى كل من المحاليل وذلك لاستخلاص معقد الحديد المتكون ($Fe(bathophen)_3^{2+}$) ثم قيس (امتصاص كل من المستخلصات عند طول موجي مقداره ٥٣٣ نانومتر باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١.٠ سم ، استُخدمت البيانات الميئية أدناه لحساب تركيز الحديد في العينة الأصلية معبراً عنه بالجزء في المليون .

تركيز الحديد في الماء	حجم المحلول القياسي المأخوذ	تركيز الحديد في كحول الاميل	الامتصاص
(ميكروجم / مل)	(مل)	(ميكروجم / مل)	
٠.١٠٠	١٠.٠٠	٠.١٦٧	٠.٠٨
٠.١٠٠	٢٠.٠٠	٠.٣٣٣	٠.١٦
١.٠٠٠	٥.٠٠	٠.٨٣٣	٠.٤١
١.٠٠٠	١٠.٠٠	١.٦٦٧	٠.٨٣
١.٠٠٠	٢٠.٠٠	٣.٣٣٣	١.٦١
المحلول المجهول	١٠.٠٠		٠.٥٤

من البيانات الميئية أعلاه ، يظهر أن علاقة قانون بير خطية في المدى الذي يمتص فيه المحلول مجهول التركيز ، وهكذا ، فإن العلاقة التالية :

$$\frac{C_{\text{عينة}}}{C_{\text{قياسي}}} = \frac{A_{\text{عينة}}}{A_{\text{قياسي}}}$$

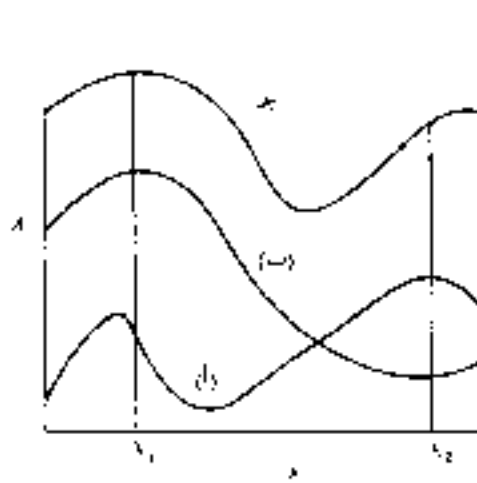
يمكن أن تُطبق ، إذا استُخدم في عملية المقارنة ، محلول قياسي له قيمة امتصاص مساوية تقريباً لامتصاص العينة . وهكذا ، فإن ،

$$C_{\text{عينة}} = \left(\frac{0.54}{0.41} \right) \times 0.833 \text{ ميكروجم / مل} = 1.10 \text{ ميكروجم / مل}$$

وهكذا ، فإن توزن الكبي للحديد في المحلول المجهول يكون ١١ر٠ ميكروجم . أي أن تركيز الحديد فيه يساوي ١١ر٠ ميكروجم / ١٠ر٠٠ مل أو ١٠ر١٠ جزء في المليون .

تحليل مزيج متعدد المكونات Multicomponent Analysis

إنه من الممكن ، أن نعين كمية كل من مكونات مخلوط بطرق القياس الضوئية ، مع أن أطراف امتصاص هذه المكونات تكون متداخلة بعضها مع بعض . وسبب ذلك ، أن مقادير الامتصاص هي مقادير جمعية (additive) . ويُظهر في الشكل ١٩ - ٤ طيفي المكونات أ ، ب ، فإذا مُزجا معاً ، فله من الممكن أن نحصل على طيف المزيج ح . وبفحص الأطراف الناتجة بعناية ، يمكن التوصل إلى أن الطيف المبين في ح ، هو حاصل إضافة الطيفين أ ، ب بعضها إلى بعض .



الشكل ١٩ - ٤ . منحنيات الامتصاص : (أ) طيف المكون ١ ، (ب) طيف المكون ٢ ، (ح) مجموع طيفي المكونين ١ و ٢ .

وتعالج هذه المسألة رياضياً ، يمكن اختيار طولين موجيين λ_1 و λ_2 وحيث أن مجموع الامتصاص عند كل من λ_1 و λ_2 ، هو ناتج عن جمع المكونات ١ و ٢ عند كل من هذين الطولين الموجيين ، فيمكن كتابة المعادلة التالية بتطبيق قانون بير :

$$e_{\lambda_1}^A c_{\lambda_1}^A + e_{\lambda_1}^B c_{\lambda_1}^B = A_{\lambda_1} \quad (١٩ - ٣)$$

$$e_{\lambda_2}^A c_{\lambda_2}^A + e_{\lambda_2}^B c_{\lambda_2}^B = A_{\lambda_2} \quad (١٩ - ٤)$$

وتُشير الرموز العلوية superscripts ، والرموز السفلية subscripts ، إلى كل من المكونات والفضول المرجعي على التوالي .

هذا ويمكن تعديل عدد من الظروف ، لتبسيط المسألة رياضياً ، فعلاً ، يمكن استخدام الخلية نفسها لجميع

القياسات ، وإذا كان طول المسار الضوئي لهذه الخلية ١٠٠ سم ، فإن قيمة المقدار b ، ستُحذف من المعادلتين ، وفي أي من الحالتين ، يجب أن يكون من الممكن تعيين b بسهولة ، ومن ناحية أخرى ، فحيث أن الامتصاصيات الجزيئية تعتمد على الطول الموجي ، فإن :

$$\epsilon_{\lambda_1}^{\text{II}} \text{ بـ } \lambda_1 \text{ و } \epsilon_{\lambda_2}^{\text{II}} \text{ بـ } \lambda_2$$

كذلك ،

$$\epsilon^{\text{II}} = \epsilon_{\lambda_1}^{\text{II}} = \epsilon_{\lambda_2}^{\text{II}} \text{ و } \epsilon^{\text{I}} = \epsilon_{\lambda_1}^{\text{I}} - \epsilon_{\lambda_2}^{\text{I}}$$

وعليه ، فإنه يمكن تبسيط المعادلتين (١٩ - ٣) و (١٩ - ٤) على الصورتين التاليتين :

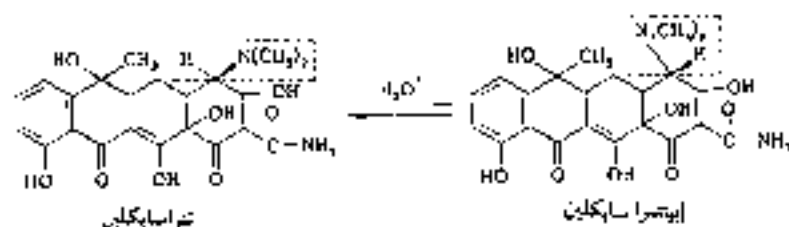
$$\epsilon_{\lambda_1}^{\text{II}} \epsilon^{\text{II}} + \epsilon_{\lambda_1}^{\text{I}} = A_{\lambda_1}$$

$$\epsilon_{\lambda_2}^{\text{II}} \epsilon^{\text{II}} + \epsilon_{\lambda_2}^{\text{I}} = A_{\lambda_2}$$

وهكذا ، فإنه سينتج أخيراً معادلتان بـ ϵ مجهول ، أربعة منها يمكن أن تُعَيَّن عملياً . فمثلاً ، تُقاس مجموع مقادير الامتصاص عند كل من λ_1 و λ_2 ، وتُحسب الامتصاصيات الجزيئية عند كل طول موجي وذلك من أطوال المركبات وهي في الحالة النقية (الشكل ١٩ - ٤ أ و ب) . وتبعاً لذلك ، فستهي المطاف بمعادلتين تحويان مجهولين هما ϵ^{I} و ϵ^{II} ، وتحل هاتان المعادلتان آنياً .

وفي حالة الأنظمة الأكثر تعقيداً ، يجب كتابة العدد المناسب من المعادلات ثم تعيين الامتصاصيات الجزيئية عند الأطوال الموجية المناسبة . وتجدر الإشارة إلى أن عملية كتابة عدد (N) من المعادلات (حيث تشير N إلى عدد المكونات والأطوال الموجية المختارة لإجراء القياسات عندها) ووجوب حلها آنياً ، ليست صعبة كما تبدو لأول وهلة . فيمكن تبذيل هذه الصعوبات نسبياً وحلها بسهولة بإجراء الحسابات بواسطة الحاسب الآلي . وبما يزيد من أهمية هذه الطريقة هو إمكانية تطبيقها على المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء بسهولة نفسها .

فإذا ترك تتراسايكلين مثلاً في محلول حامضي ، فإن تفاعلاً قابلاً للانعكاس يسمى الأجرة epimerization سيحدث على النحو التالي :



ومع أنه يظهر أن هذا التغير في التركيب ليس ذو قيمة ، إلا أن العفار لا يكون نشطاً في الصورة الإيسريرية وهكذا فمن الضروري أن تُعَيَّن نسبة الصورة تتراسايكلين إلى الصورة إبيتتراسايكلين . هذا ويمكن استخدام طرق القياس

الطيفية الضوئية بشكل فعال ، لتعيين هذه النسبة ، وبوضح الشكل ١٩ - ٣ طيفي كل من تتراسايكلين وإيتراسايكلين . ومع أن الجزئيات متشابهة ، إلا أن هناك فرقاً ملحوظاً بين الطيفين ، ومرد ذلك هو الاختلاف في التركيب النائي لكل منهما .

ولقد بُني الأساس في تعيين هذين المكونين على الفرق في الامتصاصية الجزئية لكل من تتراسايكلين وإيتراسايكلين ، عند الطولين الموجيين ٢٦٧ و ٢٥٤ نانومتر .

هذا ، ويمكن حساب تركيز كل من المكونين من قيم الامتصاص المقاسة ، عند الطولين الموجيين المذكورين ، ففي البداية ، يجب تعيين الامتصاصية الجزئية لكل مكون عند كل من الطولين الموجيين ، وقد وُجد أنها ١٦٠٠٠ و ١٩٠٠٠ للمكون تتراسايكلين عند ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر على التوالي . كذلك فهي ١٦٠٠٠ و ١٥٠٠٠ للمكون إيتراسايكلين عند ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر على التوالي . وإذا تمت القياسات عند الطولين الموجيين المذكورين ، فيمكن كتابة المعادلات التالية ، باستخدام الامتصاصيات الجزئية لكل حالة ، وبافتراض أن طول المسار الضوئي ١ سم :

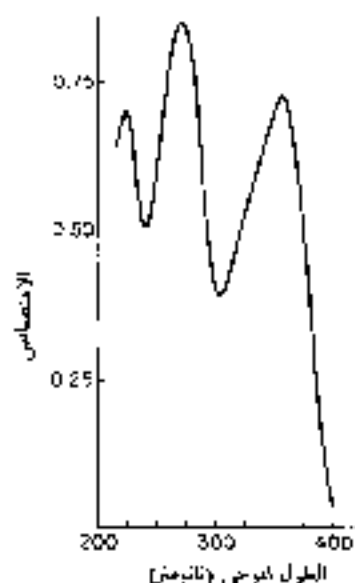
$$\text{عند الطول الموجي ٢٥٤ نانومتر : } A_{254} = \text{ترا} b \text{ ترا} \epsilon + \text{إي} b \text{ إي} \epsilon \quad (٧ - ١٩)$$

$$A_{254} = \text{ترا} \times 16000 + \text{إي} \times 19000 \quad (٨ - ١٩)$$

$$\text{عند الطول الموجي ٢٦٧ نانومتر } A_{267} = \text{ترا} b \text{ ترا} \epsilon + \text{إي} b \text{ إي} \epsilon \quad (٩ - ١٩)$$

$$A_{267} = \text{ترا} \times 16000 + \text{إي} \times 15000 \quad (١٠ - ١٩)$$

المثال ١٩ - ٩ : اعتبر مجموعة من البيانات التحليلية النموذجية لحالة تتراسايكلين . فإذا أُعطي طيف مخلوط من مخلوط تتراسايكلين وإيتراسايكلين في الشكل ١٩ - ٥ ، فما تركيز كل منهما في المخلوط ، علماً بأن قيم الامتصاص التي تتأطر الطولين الموجيين الموصوفين سابقاً هما ١٧٥٠ و ١٧٩٠ على التوالي



الشكل ١٩ - ٥ : طيف الامتصاص لمخلوط تتراسايكلين وإيتراسايكلين .

بالتعويض في المعادلتين (١٩ - ٨) و (١٩ - ١٠) ينتج ما يلي :

$$0.780 = 0.1600 \times \text{ترا} + 0.1600 \times \text{C}_{\text{بر}}$$

$$0.790 = 0.1900 \times \text{ترا} + 0.1500 \times \text{C}_{\text{بر}}$$

وبحل المعادلتين آنياً يمكن الحصول على التراكيز التالية

$$\text{ترا} = 2.17 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر}$$

$$\text{C}_{\text{بر}} = 2.37 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر}$$

الأوتوماتية في التحليل بطرق القياس الطيفية الضوئية Automation in Spectrophotometric Analysis

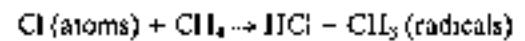
هناك سببان رئيسيان ساهما في تطوير الأجهزة المستخدمة لأتمام عمليات قياس الامتصاص بطريقة أوتوماتية ، أولاً ، توافر طرق امتصاص عديدة ، لتحسين العينات العضوية وغير العضوية ، ثانياً ، كثير من طرق التحليل الروتينية التي يجب أن تُكرَّر بانتظام تتقد بطرق الامتصاص . فهناك الآن الكثير من عمليات التحليل التي تتقد بشكل روتيني ، بواسطة أجهزة القياس الطيفية الضوئية الأوتوماتية (automated spectrophotometric instruments) ، ومن عمليات التحليل هذه : العديد من التحاليل الطبية ، والبيئية ، والصناعية ، وتحاليل ضبط الجودة في الصناعات الصيدلانية .

وعند تطوير جهاز قياس الامتصاص ليعمل بشكل أوتوماتي يجب التغلب على عدد من المشاكل الرئيسة . وحيث أن تركيب الجهاز يتطلب دخول العينة له بطريقة أوتوماتية مثلاً ، فمن الضروري أن يتم التمييز بين كل عينة والتي تليها عند دخولها في الجهاز ، ويجب أن تدخل محاليل الكواشف إلى الجهاز بكميات مناسبة ، كذلك يجب تزويد الجهاز بحجيرات (Chambers) تسمح بحدوث التفاعلات التي تولد اللون ، وأخيراً يجب أن تتوفر خلية امتصاص معدة للجريان المستمر خلالها (flow-through) ويوضح المثال التالي ، نموذجاً لجهاز يعمل بشكل أوتوماتي .

هناك اهتمام مستمر بتعيين أيون الكلوريد (على شكل HCl) في طبقات الجو العلوي وفي هذه المنطقة ، تشأ عدة تفاعلات نتيجة انتشار الهالوكربونات إلى طبقة الأوزون وفي النهاية ، تتحلل الهالوكربونات بفعل التفاعلات الكيميائية الضوئية حسب المعادلة التالية :



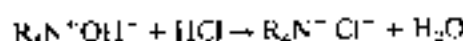
ومن ثم ، فإن ذرات Cl تتفاعل مع الهيدروكربونات ، منتجة HCl ، بتركيز يقترب من أجزاء في المليون . ويتم التفاعل على النحو التالي :



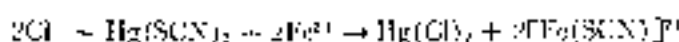
(جنور)

وحيث أنه يلزم اختبار منطقة واسعة من الجو العلوي بشكل مستمر ، فيجب جمع العديد من عينات Cl ، ونظراً لهذا العدد الكبير من العينات فالمطلوب هو استخدام طريقة تحليل أوتوماتية

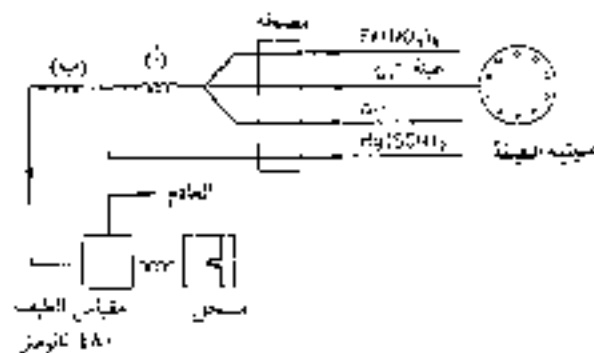
وتتم عملية الخصوص على العينة بأن تُسَلَّ ورقة مُتَبعة بهيدروكسيد أمونيوم رباعي ($R_4N^+ OH^-$) quaternary ammonium hydroxide ، من طائرة تَظير على ارتفاعات متاهقة . وتُجمَع العينة بِضَعُ الهواء باتجاه الورقة خلال فترة زمنية ومعدل سرعة جريان مُحدَّدَيْن . ويتم في هذه الفترة جمع الكلوريد على الورقة ، من خلال تفاعل الحامض - القاعدة التالي :



ومن الممكن جمع ما يُقَرَّب من حوالي ٢٥٠ عينة في رحلة الطيران الواحدة . وفي المحبر ، تُذاب المادة $R_4N^+ Cl^-$ في حجم معلوم من الماء ، وتُدخَل إلى جهاز مُزوَّد بأدوات النظام الأوتوماتي كاللين في الشكل ١٩ - ٦ ، وتُدار الصبينة ray التي تحمل العديد من العينات والمحاليل القياسية وذلك بسرعة دوران ثابتة ، وهكذا فإن كل عينة تَدْخَل إلى الجهاز بطريقة أوتوماتية . ويتم خلط كل من محلول $Fe(NO_3)_3$ والعينة والهواء عند النقطة 'أ' ، ويكون دَوْرُ الهواء هنا لا يُسَهِّل عملية الخلط فحسب ، بل والأهم فإنه يُزوِّد الجهاز بفقاعة bubble تُفَصِّلُ بين العينات المتتابعة ، ويدخَل محلول $Hg(SCN)_2$ عند النقطة ب' ، ويحدث التفاعل التالي :



ويتم التَحكُّم بمعدل سرعات جريان السوائل عن طريق اختيار قُطر مناسب للأنايب المُستخدَمة في مضخة الجهاز . وأخيراً فإن اللون الأحمر لمُعدن $Fe(SCN)^{2+}$ يُعَيَّن بواسطة مقياس التظيف ، وهذا ويمكن باستخدام الجهاز الميَّز في الشكل ١٩ - ٦ لتحليل أربعين عينة في الساعة ، وبوجود كمية تُزَوِّد من الكلور يصل تركيزها إلى حوالي ٠.٣ جزء في المليون في العينة الأصلية .



الشكل ١٩ - ٦ : نظام الأوتوماتي لتحديد الكلوريد .

هذا وفي الطرق الأوتوماتية المذكورة ، يجب أن يكون بالإمكان التَحكُّم بعدة مُتغَيَّرات ، وإمكان استعادتها ، ومن هذه المتغيرات : معدل سرعة جريان السوائل ، وتركيز المحاليل ، ودرجة الحرارة ، وزمن الخلط ، وأطوال واقطرر الأنايب ، وكفاءة العينة . وحال إنجاز التَحكُّم بجميع هذه المتغَيَّرات ، تكون المهمة الرئيسية للعامل على الجهاز ، هو المحافظة على تزويد الكرومات إلى الجهاز بشكل مستمر ، وكذلك ملاحظة تقديم العينات إلى الجهاز ، وتزويد القرص الدوار بهذه العينات ، ومن مميزات الحامة للأجهزة التي تعمل بشكل أوتوماتي ، سهولة ربطها مع حاسب الكتروني .

التحليل الكمي بالأشعة تحت الحمراء Quantitative Infrared

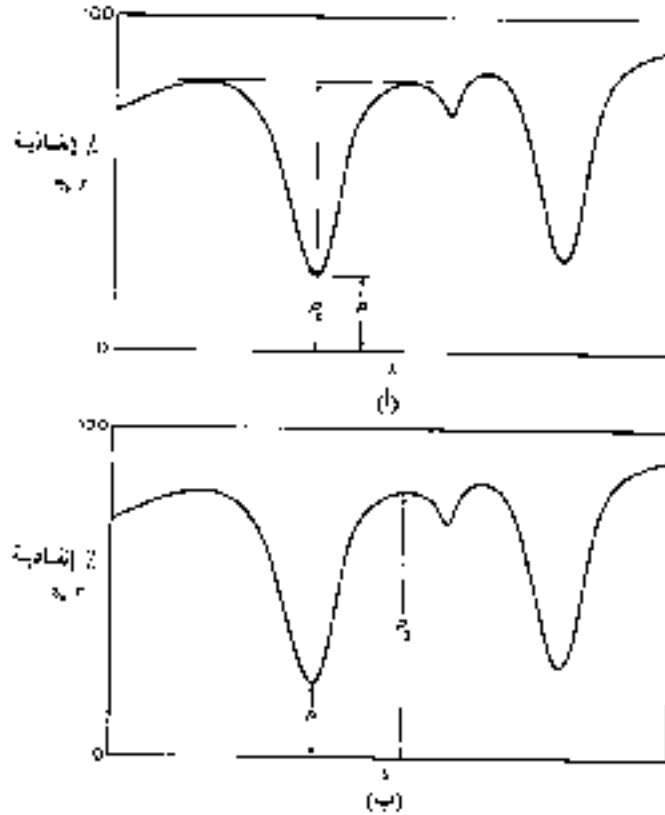
تعتمد تفسيرات الأطياف تحت الحمراء على قانون بير أيضاً . وفي أشهر سابقاً ، فإن أصعب المشاكل التي تواجه تطبيق قانون بير على المنطقة تحت الحمراء تتمثل في أمرين هما : (١) معرفة طول المسار الضوئي بقياس صحيح ومكانية استعادته (٢) معرفة الامتصاصية الجزيئية . ومن سوء الحظ ، فإن كلا الحالتين تتأثران إلى حد كبير بأسلوب اختيار وتجهيز العينة للتحليل (sampling technique) ، وغالباً ما يصعب التحكم بذلك .

وعند استخدام الخلية لتسجيل طيف عينة في المنطقة تحت الحمراء ، يتغير عادة سُمك العينة في المدى ما بين ٠.١ و ١.٠ مم . وعند الربط بين امتصاص المحلول وبين التركيز المناظر لهذه القيمة ، فإن طول مسار الخلية الضوئي أو عدة خلايا يجب أن يكون معلوماً في حدود $\pm 1\%$. ويمكن حل هذه المشكلة ، باستخدام الخلية نفسها لجميع القياسات .

وتتمثل الصعوبة الثانية في تعيين قيمة ϵ ، إذا ليس من السهولة تعيين هذه القيمة . فتعتمد الامتصاصية الجزيئية على عدة متغيرات في الجهاز ، تختلف من عملية قياس إلى أخرى ، وعليه ، فإن تكرار الحصول على قيمة ثابتة للامتصاصية الجزيئية ϵ من يوم لآخر أو من جهاز لآخر هو أمر مشكوك فيه .

وعلاوة على ما ذكر ، فله حساب الامتصاصية الجزيئية لمادة ما على طول موجي معين فإن نسبة P إلى P_0 يجب أن تُعَبَّن . وحيث أن نوافذ الخلية ليست ملساء مثل نوافذ الكوارتز أو الزجاج ، فإن كمية الإشعاعات المتبعثرة تتغير بمقدار ذي قيمة من خلية إلى خلية أخرى . ومن الممكن التغلب على هذه المشكلة بإجراء القياسات بالطريقة الموضحة في الشكل

١٩-٧



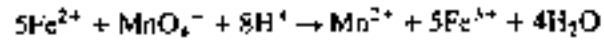
الشكل ١٩-٧ : طرق التعبير في حالة الأطياف تحت الحمراء . (أ) طريقة الخط القاعدي baseline ، (ب)

طريقة النسبة التجريبية empirical ratio

ومن حسن الحظ ، فلا حاجة لقياس قيم كل من E وطول المسار الضوئي ، وذلك لأن طريقة المقارنة بمادة قياسية هي المستخدمة لغرض التحليل الكمي في منطقة الطيف تحت الحمراء ، وهكذا فباستخدام الخلية نفسها لمجموعة من القياسات يمكن التأكيد على أن كل من طول المسار الضوئي ، والتبعثر ، والامتصاصية اجزيئية تبقى ثابتة لسلسلة من القياسات .

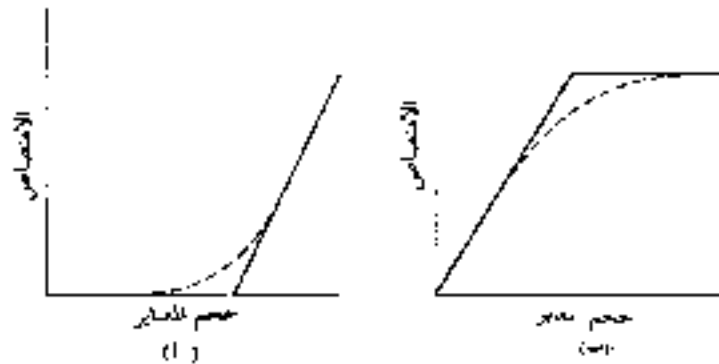
المعايرات الضوئية Photometric Titrations

يتم تعيين نقطة النهاية في المعايرات الضوئية باستخدام مقياس الطيف الضوئي . فعند معايرة الحديد (II) مع البيرومنجنات التي تتم طبقاً للتفاعل التالي :



يُضبط الطول الموجي الذي ستم عليه عملية القياس عند ٥٢٠ نانومتر (الطول الموجي الذي تمتص عنده البيرومنجنات) . وتوضع الخلية التي تحتوي عينة الحديد (II) داخل الجهاز ، ثم تُضاف البيرومنجنات المعايرة بالتدريج على شكل كميات صغيرة متتالية . ومن الممكن أن تبقى قراءة الامتصاص على الجهاز ثابتة نسبياً حتى تصبح البيرومنجنات فائضة عن حاجة الحديد (II) . وعند هذا الحد يبدأ الامتصاص بالزيادة بشكل خطي متناسب مع كمية البيرومنجنات المضافة ، وتحدد نقطة النهاية بنقطة تقاطع الخطين .

وهناك كثير من التفاعلات المختلفة التي يمكن متابعتها بطريقة المعايرة الضوئية المذكورة . وكل ما يلزم لنجاح هذه المعايرة هو أن يحدث تغير في قيم امتصاص أحد المتفاعلات أو النواتج وذلك أثناء اجراء المعايرة ، ويبين الشكل ١٩ - ٨ منحنيا معايرة ممكنان



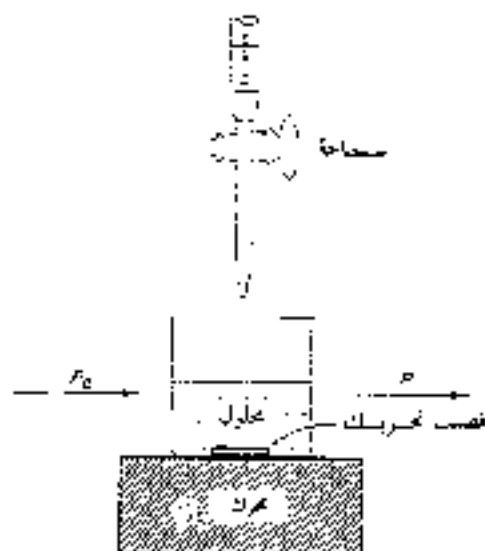
الشكل ١٩ - ٨ : نماذج لأشكال منحنيات المعايرات الضوئية .

(أ) المعيار هو الذي يمتص فقط ؛ (ب) ناتج التفاعل هو الذي يمتص فقط .

ومن مزايا المعايرة الضوئية ما يلي :

- ١ - سهولة الكشف عن التغيرات الطيفية في اللون بواسطة مقياس الطيف الضوئي
- ٢ - إمكانية استخدام هذه المعايرة للمحاليل ذات الألوان الغامقة التي من الممكن أن يتداخل لونها مع لون الدليل البصري .

- ٣ - تُستخدم سلسلة من النقاط لتحديد نقطة النهاية .
- ٤ - حيث أن طريقة الاستكمال الاستقرائي (extrapolation) هي المستخدمة للوصول لنقطة النهاية ، فإن التفاعلات التي تكون فيها ثوابت الاتزان صغيرة يمكن أن تُطبق عليها هذه المعايير ، وفي هذه الحالات تظهر منحنيات المعايرة على شكل منقوس في منطقة نقطة النهاية .
- ٥ - يمكن الكشف عن التغيرات في لون الدليل بسهولة .
- هذا وليس من الضروري أن يكون الجهاز معقداً حتى يتم الحصول على نتائج جيدة . ويظهر في الشكل ١٩ - ٩ تركيباً بسيطاً للجهاز تجري فيه المعايرة عملياً . فبالنسبة للقياسات في المنطقة المرئية يمكن تحيّل أن الكأس موضوعة داخل حجرة الخلية المعدة في أي من الأجهزة التحزيرية المتعددة . وينطبق المبدأ نفسه على استخدام أجهزة المناطق فوق البنفسجية ويمكن استخدامها بالطريقة نفسها كما في المنطقة المرئية .



الشكل ١٩ - ٩ : التركيب العملي لأدوات المعايرات الضوئية .

ويحتوي الجدول ١٩ - ٢ قائمة بعدد من المعايرات الضوئية العملية التي ذُكرت في المراجع ، وفي كثير من الأحوال ، يُضفى على التجربة قدر عال من الانتقائية وذلك بفضل تتبّع انفعال بالطرق الطيفية الضوئية .

الجدول ١٩ - ٢ : نماذج لبعض التحاليل بالمعايرات الضوئية

- طرق معايرات الحامض - القاعدة
- معايرة الفينولات مع NaOH ؛ تتم متابعة الامتصاص الناتج عن تكوّن أيون الفينولات phenolate ion .
- معايرات التأكسد والاختزال
- معايرات Ce(III) مع Co(III) ؛ تتم متابعة تكوّن Ce(IV) .
- معايرات تكوّن المعقدات

معايرة Bi(II) مع EDTA ؛ يُضاف Cu(II) ، وتتم متابعة ظهور معقد EDTA·Cu ، أو يُضاف ثيوبوريا وتتم متابعة اختفاء معقد Bi - ثيوبوريا

معايرة Fe(III) مع EDTA ؛ يتم متابعة اختفاء معقد حامض Fe - سلفوسايسليك .

معايرة Cu(II) مع EDTA أو ثرايين trien ؛ تتم متابعة تكَوّن معقدَي EDTA·Cu أو Cu - ثرايين .

معايرات الترسيب

معايرة SO_4^{2-} مع Ba(II) ؛ تتم متابعة ظهور التعتكير .

معايرة F^- مع Th(IV) ؛ تتم متابعة تفاعل Th(IV) مع الدليل SPADNS بوجود الراسب المتكوّن .

أسئلة Questions

- ١ - ما العوامل التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند تقويم طريقة قياس طيفية ضوئية ؟
- ٢ - اكتب قانون بير وبين العوامل التي يعتمد عليها كل مقدار في قانون .
- ٣ - ما تأثير المُغلّق الغروي على قراءة الامتصاص ؟
- ٤ - ما أفضل مدى امتصاص لعمليات قياس الامتصاص الطيفية الضوئية كميًا .
- ٥ - إذا كان الامتصاص المقاس لحلول قليل جداً ، فكيف يمكن تصحيح ذلك ؟
- ٦ - إذا كان الامتصاص المقاس لحلول عالٍ جداً ، فكيف يمكن تصحيح ذلك ؟
- ٧ - اذكر الطرقي المختلفة لاستخدام قانون بير في التعينات الكمية
- ٨ - بين لماذا تُستخدم المعقدات في تحليل الأيونات الغلزية كميًا .
- ٩ - اذكر المتطلبات الواجب توافرها في مُعَقّد يُستخدم لغرض التعينات بطرق القياس الطيفية الضوئية .
- ١٠ - بين كيف يتم تحليل نظام متعدد المكونات .
- ١١ - اذكر الصعوبات التي تواجه استخدام المنطقة تحت الحمراء لتحليل الكمي ، وكيف يمكن التغلّب على هذه الصعوبات ؟
- ١٢ - ما المتطلبات الواجب توافرها للمعايرات بطرق القياس الطيفية الضوئية ؟
- ١٣ - ما مزايا استخدام المعايرات الطيفية الضوئية Spectrophotometric titrations ؟
- ١٤ - بين كيف تُعيّن نقطة النهاية في المعايرات الطيفية الضوئية ؟

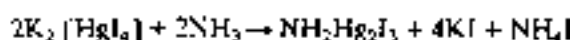
- ١* - محلول مركب معين تركيزه 1.2×10^{-3} م يعطى امتصاصاً مقداره ٠.٢١ عند الطول الموجي الذي تحدث عليه النهاية العظمى للامتصاص . فإذا كان طول المسار الضوئي للخلية ١ سم ، احسب الامتصاصية الجزيئية لهذا المحلول .
- ٢ - إذا كان مقدار الامتصاص لمحلول مركب معين تركيزه 2×10^{-3} م هو ٠.٥٢ عند الطول الموجي الذي تحدث عليه النهاية العظمى للامتصاص وكان طول المسار الضوئي للخلية ٠.١ سم . احسب الامتصاصية الجزيئية لهذا المركب .
- ٣* - إذا كانت الامتصاصية الجزيئية لمركب معين عند الطول الموجي للامتصاص هي ١٣٢٠٠ لتر/مول سم . وكان مقدار امتصاص محلول هذا المركب في الماء هو ٠.٤١ ، واستخدمت خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ، احسب تركيز هذا المحلول .
- ٤ - احسب تركيز المحلول الذي مقدار امتصاصه ٠.٧٢ مستخدماً منحنى التعبير المبين في الشكل ١٩ - ٢ . عبر عن التركيز بـمول/لتر وبالجرام/لتر .
- ٥ - بالرجوع للشكل ١٩ - ٢ ، احسب الامتصاصية الجزيئية لبيرمنجنات البوتاسيوم ، بافتراض أن طول مسار الخلية الضوئي ١ سم .
- ٦ - بالرجوع للشكل ١٩ - ٣ ، بين الطول الموجي الأكثر حساسية للتغيرات في تركيز كميات نذرة من تراسايكنين .
- ٧ - يحتوي محلول على ٣.٠٠ جزء في المليون من مذاب معين ، فإذا كانت النسبة المئوية لإنفاذية هذا المحلول ٠.٦٥٪ وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم .
- ٨* - احسب مقدار امتصاص هذا المحلول .
- ب* - احسب مقدار الإنفاذية والامتصاص لمحلول يحتوي على ٥.٢ جزء في المليون من المذاب .
- ج* - احسب مقدار الامتصاصية الجزيئية للمذاب إذا كان وزنه الجزيئي ١٥٥ .
- ٨ - إذا كانت إنفاذية (مقاسة عند ٥٢٠ نانومتر) لمحلول من بيرمنجنات البوتاسيوم الذي تركيزه ٥.٠٠ جزء في المليون هي ٠.٢٧٪ ، وذلك باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ،
- أ - احسب امتصاص هذا المحلول
- ب - احسب الامتصاص والنسبة المئوية للإنفاذية لمحلول يحتوي ٣.٢٠ جزء في المليون $KMnO_4$.
- ج - إذا أذيبت عينة من الفولاذ وزنها ١.٠٠ غم ، ثم أكسدت إلى MnO_4^- وحفظت إلى ١٠٠.٠ مل وكان الامتصاص لهذا المحلول ٠.٥٢ ، فاحسب ملجرامات المنجنيز في العينة الأصلية .
- د - احسب الامتصاصية الجزيئية لبيرمنجنات البوتاسيوم .
- هـ - احسب كل من النسبة المئوية للإنفاذية والامتصاص لمحلول تركيزه ٠.١ جزء في المليون إذا استخدمت خلية طول مسارها الضوئي ١ سم .
- ٩ - احسب الامتصاصية الجزيئية لمركب وزنه الجزيئي ١٩٢ ، عتياً بأن إنفاذية محلول لهذا المركب تركيزه ١.٥٠ × ٠.٠٪ (نسبة وزنية) وذلك عند استخدام خلية طول مسارها الضوئي ١ سم .

♦ إجابات المسائل المعيزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

١٠ - عينة لأحد المواد غير الضعيفة في الدواء drug excipient وزنها ١٠٠٠٠ جم ، تحوي مفادير نذرة من الحديد ، أذيت في حامض النتريك ثم سُخِّنت حتى الغليان ، وخُفِّفت حتى ١٠٠ مل . أُخِذَ من محلولها ١٠ مل وعولج هذا المحلول بالطريقة نفسها المذكورة في المثال ١٩ - ٨ . فإذا كان مقدار امتصاص هذه العينة هو ٠.٢٧ ، وذلك عند طول موجي مقداره ٥٣٣ نانومتر وباستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١ سم . احسب تركيز الحديد في العينة الأصلية معبراً عنه بالنسبة المئوية وبالأجزاء في المليون من الحديد ، استخدم البيانات المعطاة في المثال المذكور .

١١ - محلول دواء معين تركيزه $10^{-6} \times 100$ حـ ، ومقدار امتصاصه ٠.٤٠٠ عند ٢٧٠ نانومتر و ٠.٠١٠ عند ٣٤٥ نانومتر . وكان مقدار امتصاص محلول ناتج الأيض للدواء metabolite of the drug الذي تركيزه $10^{-6} \times 100$ حـ هو ٠.٠٠٠ عند ٢٧٠ نانومتر و ٠.٤٦٠ عند ٣٤٥ نانومتر ، فإذا تم استخلاص الدواء ونُتِجَ أبضه من عينة بول وخُفِّفَ المستخلص إلى ١٠٠ مل ، وكان امتصاص هذا المستخلص بعد التخفيف ٠.٣٢٥ و ٠.٧٢٠ عند الطولين الموجيين ٢٧٠ و ٣٤٥ نانومتر على التوالي ، احسب عدد مولات الدواء وعدد مولات ناتج الأيض في عينة حجمها ١٠٠ مل .

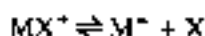
١٢ - يمكن تعيين الأمونيا بطرق القياس الطيفية الضوئية باستخدام كاشف نسلر Nesler's reagent (محلول قلوي من KI و $HgCl_2$) وذلك طبقاً للتفاعل التالي :



فإذا أُخِذَت عينة من ماء الشرب حجمها ٥٠٠ مل وحُوِّلَ مخلوقاً إلى قاعدي ثم نُظِّرَت الأمونيا بواسطة التقطير البخاري . وَجُمِعَت الأمونيا بعد ذلك وأُصْبِفَ لها كاشف نسلر وخُفِّفَت إلى ٢٥٠ مل ، فإذا وُجِدَ أن مقدار امتصاص هذا المحلول هو ٠.٤٦١ عند ٤٢٥ نانومتر ، وَخُضِرَ محلول قياسي بإذابة ٣.١٤١٠ جم من NH_4Cl في اللتر ، ثم أُخِذَت ١٠ مل من هذا المحلول وخُفِّفَت إلى لتر ، وأُخِذَت ٢٥ مل من المحلول النهائي وأُصْبِفَ لها كاشف نسلر ، وخُفِّفَت إلى ١٠٠ مل ، وقِيَ امتصاص هذا المحلول فوجد أنه ٠.٥١٥ ، احسب عدد ملجمرات NH_3 في عينة الماء . عِبْرَ عن الجواب بالأجزاء في المليون .

١٣ - يعد ثنائي ثيزون كاشف حساس لتعيين كل من Pb ، Hg ، Cu ، Bi (انظر التجربة رقم ٢٦) . عُولِجَت عينة ماء حجمها ٥٠٠ مل كما ذكر في التجربة ٢٦ ، ثم استُخْلِصَ معقد Hg - ثنائي ثيزون بواسطة ٢٥ مل من $CHCl_3$. وكان مقدار امتصاص هذا المحلول ٠.٥١٥ عند ٥٦٠ نانومتر في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم . فإذا عُولِجَ جزء (١٠ مل) من محلول $Hg(NO_3)_2$ (تركيزه ٠.٠٧٥ جم/لتر) بالطريقة السابقة نفسها ، وكان مقدار امتصاصه ٠.٦١١ ، احسب تركيز Hg في عينة الماء معبراً عنه بالمللجرام/مل وبالأجزاء في المليون .

١٤ - المعقد الأذائب MX^- يتفكك طبقاً للتفاعل التالي :



فإذا كان المعقد MX^+ هو الذي يمتص عند طول موجي مقداره ٥٦٠ نانومتر في حين أن كل من الأيون الفلزي M^- والشحنة X^- لا يمتصان عند هذا الطول الموجي . وكان مقدار امتصاص محلول MX^+ الذي تركيزه ٢١٠×10^{-4} م. هو ٠.٤٨١ عند ٥٦٠ نانومتر وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ، وحضر محلول آخر بإضافة ١٠ مل من محلول M^- الذي تركيزه ١٢٨×10^{-4} م. إلى ١٠ مل من محلول X^- الذي تركيزه ١٣١×10^{-4} م. وحُفِّف المحلول الناتج إلى ١٠٠ مل بالضغط . فإذا كان مقدار امتصاص هذا المحلول هو ٠.٢٧٨ ، احسب ثابت التكوين للمعقد MX^+ .

١٥ - يُعَيَّن الكوليستيرول (cholesterol) في الدم باستخلاصه بواسطة $CHCl_3$. ثم يعالج مستخلص $CHCl_3$ مع انهايدريد أسيتيك و H_2SO_4 المركز ، ويُقاس اللون المتولد عند طول موجي مقداره ٦٣٠ نانومتر عولجت عينة دم (٠.٥٠ مل) كما ذكر أعلاه ثم قيس امتصاص محلول هذه العينة ووجد أن مقداره ٠.٥١٨ (خلية طول مسارها الضوئي ١ سم) . فإذا كان حجم المستخلص $CHCl_3$ - انهايدريد أسيتيك - H_2SO_4 هو ١٠.٠ مل ، وأضيف له ١٠.٠ مل من محلول كوليستيرول قياسي (٥٠ مجم / لتر) الذي عولج مسبقاً بالطريقة نفسها ، ثم قيس امتصاص المحلول الناتج وكان ٠.٤٦٢ ، احسب عدد ملجرامات كوليستيرول / ١٠٠ مل من الدم

١٦ - رُجِمَ أن القرص الواحد من أقراص فينيل بيوتازون phenylbutazone NF يحتوي على ١٠٠ مجم من الدواء الفعال فإذا وُزِنَ المُحَلَّل ٣٠ قرصاً (٦٣٠.٢٠ جم) وحُوِّلَها إلى مسحوق دقيق . واستُخِصَ جزء من العينة مقداره ٠.٢٦٦ جم بالكحول ، ثم رُشَّح وَحُفِّفَ الرشيح filtrate بالكحول إلى ١٠٠ مل . وبعد ذلك أُخِذَ جزء من المحلول حجمه ١٠.٠ مل وَحُفِّفَ إلى لتر واحد بواسطة محلول ٠.١ ص $NaOH$. فإذا وُجِدَت قيمة امتصاص هذا المحلول أنها ٠.٦٢٢ وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ، ومن المعروف أن امتصاصية مادة هذا الدواء هي ٦٦ لتر / جم 10^{-4} سم .

أ - احسب عدد ملجرامات الدواء النقي في القرص الواحد (استخدم معدل وزن القرص الواحد) .

ب - هل يتوافق هذا الصنف مع تحديدات NF المكتوبة على حبة فينيل بيوتازون .

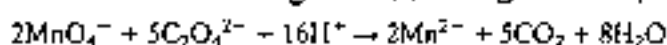
ج - انقد طريقة المُحَلِّل الكيميائي .

١٧ - يمتص الشكل الحامضي للحامض احادي اتفاعدية عند طول موجي مقداره ٤٧٥ نانومتر ($E = ٢٤ \times 10^{-4}$ لتر / مول 10^{-4} سم) ، في حين أن الشكل القاعدي هذا الحامض لا يمتص عند الطول الموجي نفسه . فإذا كان مقدار الامتصاص لمحلول مُنظَّم حتى pH مقدارها ٣.٩٠ وتركيزه ٢٧٢×10^{-4} م. هو ٠.٢٦١ عند ٤٧٥ نانومتر . احسب قيمة K_a لهذا الحامض الضعيف . لقد استُخِصَت خلية طول مسارها الضوئي ١ سم في جميع القياسات .

١٨ - محلول يحوي خليط من تراسايكلين وإيتراتاسايكلين ، وُجِدَ أن مقدار امتصاصه عند كل من الطولين الموجيين ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر هو ٠.٦٧ و ٠.٧٢ على التوالي ، احسب نسبة تراسايكلين إلى إيتراتاسايكلين في هذا المحلول ، مستخدماً الامتصاصيات الجزئية المعطاة خلال الكتاب .

١٩ - حوِّلَ طيف تراسايكلين لِقُرْأ الامتصاص ضد الطول الموجي مفترضاً أن تركيز المحلول ١×10^{-4} م. وطول المسار الضوئي للخلية ١.٠ سم (انظر الشكل ١٩ - ٣)

٢٠ - عوِّير جزء من محلول $KMnO_4$ حجمه ١٠.٠ مل وذلك مع محلول $H_2C_2O_4$ الذي تركيزه ١٠٠٠×10^{-4} ص ، فإذا تَمَّ الكشف عن نقطة نهاية التفاعل :



بطريقة القياس الضوئية وذلك بملاحظة اختفاء البيرمنجنات عند ٥٢٠ نانومتر احسب تركيز $KMnO_4$ من البيانات المبينة أدناه :

مل $H_2C_2O_4$	A	مل $H_2C_2O_4$	A	مل $H_2C_2O_4$	A
١٠٠	١٤٣	٢٠٠	٠٦٠	٣٥٠	٠٠٩
٢٥٠	١٢١	٢٢٥	٠٥٩	٣٧٥	٠٠٤
٣٧٥	١١١	٢٥٠	٠٤٣	٤٠٠	٠٠٢
١٠٠	١٠٣	٢٧٥	٠٣٥	٤٢٥	٠٠١
١٥٠	٠٨٢	٣٠٠	٠٢٧	٤٥٠	٠٠٠
١٧٥	٠٧١	٣٢٥	٠١٨	٤٧٥	٠٠٠

٢١ - إذا سُجِّفَت عشرة أقراص من سلفانيلاميد (٢٥١٠ جم) ثم اسْتُخْلِصَت بواسطة ١٠٠ مل من الكحول ، وَرُمِّحَت وَخُفِّفَ الرَشِيعَ إِلَى ١٠٠ لتر بالضبط وذلك باستخدام محلول ٠.١ ص $NaOH$ ، وكان امتصاص المحلول الناتج هو ٠.٩٩ عند ٢٥٠ نانومتر ، احسب وزن سلفانيلاميد في كل قرص إذا علمت أن لامتصاصية لهذه المادة هي ١٢ لتر/جم cm^{-1} عند الطول الموجي المذكور . افترض أن طول أنبوب القياس الضوئي للخلية المستخدمة هو ١٠ سم .

٢٢ - إذا كان مقدار امتصاص محلول هيدروكلوريد بروكاين procaine hydrochloride الذي تركيزه ١٠ ر/مجم /لتر هو ٠.٦٥ عند ٢٩٠ نانومتر . فما تركيز المحلول الذي قيمة امتصاصه ٠.٩٣ ر/مجم ؟ احسب الامتصاصية الجزيئية لثانة هيدروكلوريد بروكاين عند ٢٩٠ نانومتر إذا علمت أن وزنه الجزيئي هو ٢٧٢.٨ .

الفصل العشرون

الطرق الطيفية الذرية (مطيافية الذرات)

Spectroscopy of Atoms

مقدمة Introduction

تُستخدم الطرق الطيفية الذرية بشكل رئيسي لتحديد الغليزات (trace metals) ، في أنواع مختلفة من العينات المأخوذة من أوساط عضوية أو غير عضوية . والأساليب التقنية المختلفة التي تتضمنها الطرق الطيفية الذرية هي : طرق الانبعاث الذري الطيفية (مطيافية الانبعاث الذري) atomic emission spectroscopy ، وطرق الامتصاص الذري الطيفية (مطيافية الامتصاص الذري) atomic absorption spectroscopy . ولقد تمَّ عرض المبادئ الأساسية لطرق ملاحظة أطراف الانبعاث الذري وأطراف الامتصاص الذري في الفصل السابع عشر ، وهي مُلحَّصة أيضاً في الشكل ٢٠-١ .



الشكل ٢٠-١ : العمليات الأساسية في طرق : الانبعاث الذري ، والامتصاص الذري ، والفلور الذري .

وفي الانبعاث تبخّر ذرات المادة المراد تعيينها ، وذلك عند تزويدها بطاقة حرارية ، إما بالاحتراق أو بالتفريغ الكهربائي وتناسب شدة الانبعاث التي يظهر على شكل خطوط طيفية طردياً مع التركيز ، وتعتمد في الوقت نفسه على درجة حرارة الوسط .

أما في حالة الامتصاص ، فإن الإشعاع الوارد على بخار فلز ما ، بسبب تهيّجاً إلكترونياً من الحالة الأدنى (حالة الأساس) ground state إلى حالات تهيّج متتالية . وتكون النسبة المقاسة عملياً بين قوة الإشعاع النافذ وقوة الإشعاع الوارد متناسبة طردياً مع التركيز .

ونعتبر طرق الفلور الذري الطيفية (مطيافية الفلور الذري) atomic fluorescence spectroscopy أسلوباً نسبياً حديثاً ما زال في طور التطور . وفي هذه الطريقة ، يُسبب ارتفاع الإشعاع ببخار عينة فلز معين ارتفاع الإلكترونات إلى

مستويات التهيّج ، ثم تعود الذرات بعد ذلك إلى الحالة الأدنى . ويصاحب ذلك انبعاث الاشعاع . وتتطلب عملية قياس الإشعاع المُنبعث ، أن يُوضَّع المُكشِّاف على زاوية معينة بالنسبة للاشعاع المنوار .

الانبعاث الذري Atomic Emission

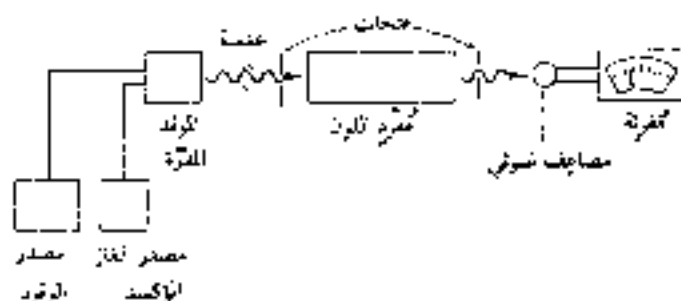
الانبعاث اللهبى Flame Emission تعد طرق قياس الانبعاث اللهبى الطيفية (مطيافية الانبعاث اللهبى) Flame emission spectrometry فرعاً خاصاً من طرق الانبعاث الطيفية التي يُستخدَم فيها اللهب لتهيّج الذرات . وعندما يُرذَّدُ nebulize المحلول الذي يحتوي على أيون مُعيَّن خلال اللهب ، تحدث سلسلة من العمليات المتتابعة ، وهي بالترتيب :

- ١ - يتبخّر المذيب تاركاً دقائق الملح المذاب .
- ٢ - يتبخّر بعد ذلك الملح ويتفكك إلى ذرات .
- ٣ - تتهيّج الذرات بواسطة اللهب .
- ٤ - تبعث الاشعاعات من الذرات المتهيجة ، وتكوّن هذه الاشعاعات بدورها مُميّزة للأصناف المنعثة عنها .

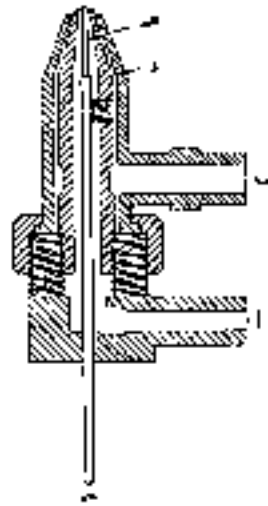
وتجدر الإشارة إلى أن كفاءة اللهب على تكوين ذرات متهيجة تكون منخفضة . وبالتالي فإن بعض العمليات التي تحدث في اللهب مثل تكوّن الأصناف الجزيئية ، وعدم اكتمال كل من تبخّر وتهيّج الذرات ، تؤدّي إلى إنقاص شدة انبعاث الاشعاع الناتج عن الذرات .

ونظراً لطاقة اللهب المنخفضة نسبياً ، فليس من الممكن أن يحدث تهيّج فيه جميع العناصر إلى الحد الذي يمكن الاستفادة منه كما هو الحال في طريقة التهيّج بالقوس الكهربائي arc excitation . ويُختصّر انطِيق الرئيسي لطرق الانبعاث اللهبى في عملية تعيين العناصر القلوية والقلوية الترابية على توكيز منخفضة تصل إلى حوالي ١٠ ميكروجم / مل من المحلول (١٠ جزء في المليون) .

ويظهر في الشكل ٢٠-٢ ، الجهاز الذي يُستخدَم لملاحظة الانبعاث الناتج اللهب . والتكوّنات الأساسية في هذا الجهاز هي : اللهب ، ومُقرّد اللون ، ومجموعة المُكشِّاف المثقّرة detector readout system . ويتم توليد اللهب في الجزء الذي يحوي المُوقِدّ والمُبلِّرة nebulizer ، وذلك كما هو مُوضَّح في الشكل ٢٠-٣



الشكل ٢٠-٢ : رسم تخطيطي لقياس الطيف اللهبى Flame photometer



الشكل ٢٠-٣ : وحدة الموقد المدرة (من شركة بكمان Beckman) .

(أ) مجرى الأكسجين أو الهواء ؛ (ب) مجرى الأسيتيلين أو الهيدروجين ؛ (ج) أنبوب بالاديوم شعري لنقل المحلول المراد تحليله ؛ (د) مُسَرَّب الأسيتيلين أو الهيدروجين ؛ (هـ) مُسَرَّب الأكسجين أو الهواء .

ويُغذَى كل من الوقود والغاز المؤكسِد إلى حجرتين منفصلتين داخل الموقد ، ثم يختلطان في المخرج بعد مرورهما من فوهات الخروج ، ويُؤدِّي ذلك إلى تولّد لب عيِف وتدفُق الغاز المؤكسِد بحاذئة الأنبوب الشعري المعدّ لسحب العينة فإن ذلك سيؤدّي إلى إحداث فراغ عند فوهة الأنبوب ، الأمر الذي يعمل على سحب المحلول إلى اللهب . ولقد أُدرِج في الجدول ٢٠-١ أكثر الغازات (الوقود والغاز المؤكسِد) شيوعاً للاستخدام في اللهب .

الجدول ٢٠-١ : مخاليط الغازات الشائعة المستخدمة في اللهب

الوقود	الغاز المؤكسِد	درجة حرارة اللهب °م
هيدروجين	هواء	٢٠٠٠
هيدروجين	أكسجين	٢٧٠٠
اسيتيلين	هواء	٢٠٠٠
اسيتيلين	أكسجين	٢٨٠٠

أما بالنسبة لعمدّ اللون فإنه يشبه من حيث التصميم الضوئي optical design تلك الأنواع المذكورة في الفصل السابع عشر . إذ أنه يحتوي على فتحات لدخول الإشعاع وخروجه ، وعدسات ، وأداة مشعّة للضوء (عنشور أو محرّز) . ويُستخدم غالباً مُضاعِف ضوئي ليُقوم بعمل الكشف ، ويُربط مع مُضخّم amplifier ، وعدّد المقرّنة meter readout .

يُلاحظ التداخل في اللهب ، عندما يزداد أو ينقص عدد الأصناف المتهيجة ، بسبب من الأسباب . ويمكن تصنيف التداخلات إلى مجموعتين : تداخلات كيميائية ، وتداخلات طيفية . وتحدث التداخلات الكيميائية ، عندما تتفاعل أحد الأصناف الموجودة في اللهب مع الذرات المراد قياسها ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في مقدار الانبعاث . والتفاعل الذي يحدث بين الكالسيوم والجزئيات التي تحتوي على الفسفور ، هو أحد الأمثلة على التداخلات الكيميائية هذه . فإذا رُددت في اللهب محلول يحتوي على الكالسيوم وأحد مركبات الفسفور الذاتية ، فإن تركيز ذرات الكالسيوم في اللهب سينقص بسبب جزئيات تحوي ذرات الكالسيوم . وهكذا فإن شدة الانبعاث من الكالسيوم تنقص كلما يزداد تركيز الفسفور . أما التداخلات الطيفية ، فمن الممكن ملاحظتها عندما يحدث انبعاث في اللهب من صنف آخر على الطول الموجي نفسه الذي تنبعث عنده الأشعاعات من المركب المراد قياسه . وكمثال على هذه التداخلات ، يمكن اعتبار أن محلولاً يحوي كلاً من الكالسيوم والصدويوم قد رُددت في اللهب علماً بأن الصدويوم هو المادة المراد تعيينها . وتقاس شدة انبعاث الصدويوم عند الطول الموجي ٥٨٨٩ أنجستروم . ويظهر من شدة الانبعاث ، أن العينة تحتوي على صدويوم أكثر مما وُضع أصلاً في المحلول . ويعود سبب ذلك إلى تكون صنف آخر ، تولد عن اللهب ، وهو CaO ، حيث تنبعث عن هذا الصنف إشعاعات ، على الطول الموجي نفسه للصدويوم . كذلك فإن نواتج الاحتراق الحاصلة عن كل من الوفود والتعامل المؤكسد عندها القابلة أيضاً للتداخل في عملية تكوين الذرات الفلزية في اللهب ، وذلك بتحويل هذه الذرات إلى أكاسيد وهيدروكسيدات الفلز . وغالباً ما تكون هذه النواتج عبارة عن أصناف جزيئية ثابتة جداً ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في تركيز الذرات الفلزية بمقدار ملحوظ .

ولتعيين تركيز أيون فلزي معين في محلوله ، فإنه من ذاته من الضروري أن يصاحب ذلك عملية تعيين مدى كل من التداخلات الطيفية والكيميائية . ويخفف تأثير هذه التداخلات إلى الحد الأدنى في معظم العينات ، إما بإضافة المادة المتداخلة إلى المحاليل القياسية ، أو باستخدام أسلوب إضافة المادة القياسية (standard addition technique) .

التعيينات الكمية Quantitative Determination

إن المبدأ في التحاليل الكمية ، أن تُربط علاقة بيانية بين شدة الانبعاث وتركيز الصنف الباحث للأشعاعات ، وذلك من خلال منحنى تعيير (يربط العلاقة بين شدة الانبعاث والتركيز) . وهذه الطريقة حساسة جداً لعناصر معينة ، بحيث أن المحاليل التي تحوي أقل من ١ جزء في المليون يمكن أن تُحلل بصحة قياس أكبر من $\pm ٥\%$. وبين الجلول ٢٠-٢٠ قائمة ببعض العناصر التي تم تعيينها بالطرق الضوئية اللهبية flame photometry .

الجدول ٢٠-٢ العناصر القابلة للتأيج في طب استيلين - هواء

العنصر	الطول الموجي	الحد الأدنى الممكن كشفه (مول/لتر)
Ag	٣٢٨٠,٧	٠,٠٠٠٠٠٥
Ba	٥٥٣,٥	٠,٠٠١
Ca	٤٢٢,٦	٠,٠٠٠٠١
Cs	٤٥٥,٣	٠,٠٠٠٥
K	٤٠٤,٢	٠,٠٠٠٢
Li	٦٧٠,٧	٠,٠٠٠٠٠١
Mg	٢٨٥,٢	٠,٠٠٠٢
Na	٥٨٩,٠	٠,٠٠٠٠١
Rb	٤٢١,٥	٠,٠٠٠١
Zn	٣٠٧,٢	٠,٥

عناصر أخرى : -

Fe, Dy, Cu, Cr, Co, Cd, Au, Ni, Nd, Mn, La, In, Hg, Gd, Ga, Y, Ti, Sc, Ru, Rh, Pr, Pb.

*[Mavrodineau, "Flame Spectroscopy", Wiley, New York, 1965 عن :]

هذا وقد استُبدلت الطريقة الضوئية الملهية بتلك الطرق المُرَهَقَة والمستهلكة للوقت ، وذلك في تعيين عدد من الأيونات الفلزية . فُتُخَذَ هذه الطريقة في الكيمياء الطبية لتعيين تركيز كل من الصوديوم والبوتاسيوم في المصل والبول بسرعة . وعند تحليل الصوديوم في عينة بول مثلاً ، تُخَفَّفُ العينة بنسبة ١ : ١٠٠٠ ، ثم تُقاس شدة الإنبعاث عند ٥٨٩ نانومتر ، وتُقَارَن مع سلسلة محاليل قياسية لأيون الصوديوم ، وذلك من خلال منحني تعيير . وعند تعيين البوتاسيوم في البول ، فإن العينة يجب أن تُخَفَّف بنسبة ١ : ٢٥٠ . ونجدد الإشارة إلى أن معدل ما يفرضه الشخص السليم من هذه الأيونات الفلزية عن طريق البول هو ، حوالي ٧٥ - ٢٠٠ ملي مكافئ صوديوم ، و ٤٠ - ٨٠ ملي مكافئ بوتاسيوم كل ٢٤ ساعة .

الانبعاث البلازمي Plasma Emission

يُستخدَم في طريقة الانبعاث البلازمي الطيفية (مطيافية الانبعاث البلازمي) Plasma emission spectrometry نوع خاص من المنايع ذات درجة الحرارة العالية ، والذي طُوِّر على مدى السنوات العشر الماضية . ويتم في هذه الطريقة توليد البلازما بواسطة إزدواج حثي inductive coupling ، أو إزدواج سعوي capacitive coupling بين غاز قابل للتأين ، ومجال

مغناطيسي مثوّل عن منبع تردّدات الراديو radiofrequency source أو مجال كهربائي من منبع الأشعة الدقيقة (الميكرونية) microwave source . ويعتمد توليد البلازما على مقدرة الإلكترونات ذات السرعات العالية لتأيين الغاز المحصور ، وهذا ما يبقى على البلازما ويغذيها . ويمكن أن تُشجّد البلازما هيئة تشبه اللهب أو تكون محصورة داخل أنبوب من الكوارتز .

ويُبين الشكل ٢-٢٠ الجهاز الأساسي الذي يُستخدّم لملاحظة الانبعاث البلازمي . بخلاف أن منبع البلازما هنا يُستبدل المجموعة التي تضم الموقد ، والمُدرة ، الهيئات في هذا الشكل . وفي تجربة نموذجية في هذا المجال ، يتم حقن عيّنة غاز ، أو عيّنة غير مُذَيّنة جزئياً partially desolvated analyte ، وذلك في منبع البلازما . فتتبخّر العينة وتنتج الذرات بفعل درجات الحرارة العالية ، ويتبع ذلك انبعاث اشعاعات مميزة للعينة . ثم تُربط علاقة بين شدة الانبعاث المنبعث مع التركيز في العينة الأصلية وذلك بالمقارنة بشدة الاشعاعات المنبعثة عن سلسلة من المحاليل القياسية .

ومن مزايا منبع انبعاث البلازما على اللهب ، أن الانبعاث الناتج عن البلازما لا يعتمد على عملية الاحتراق ، كذلك فإن درجات الحرارة الناتجة عن البلازما ، أعلى بكثير من تلك الناجمة عن اللهب . ونظراً لدرجات حرارة البلازما العالية فإن كفاءة عملية التهيّج تزداد ، وهكذا فإن الحساسية ستزداد لعظم العناصر . وعلاوة على ذلك ، فإن عدد التداخلات الكيميائية سينقص ، وذلك بسبب تأثير درجة الحرارة العالية وبساطة الغاز المتدفق ، الذي يكون عادة غاز الأرجون .

ويتمثّل المأخذ الرئيسي على منبع البلازما ، في صعوبة المحافظة على إمداد البلازما ، خاصة عندما تُحقّن كميات كبيرة من العينة داخل المنبع . ولهذا السبب فإن العينات تُخذّ عادة بملوّد الغازية والمحاليل غير المذَيّنة .

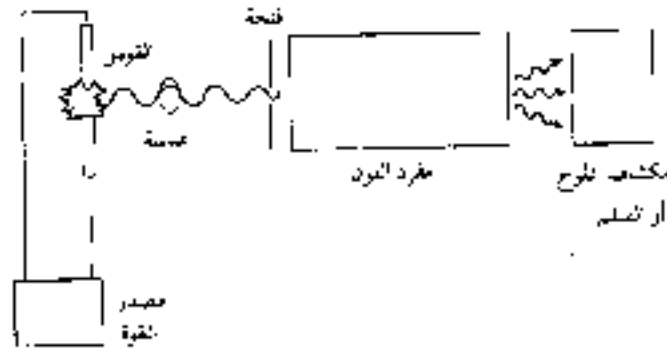
وقد تمّ تطبيق هذا الأسلوب التقني على تعيين العناصر عن طريق التحليل المباشر للمحاليل ، ولتعيين المركبات المتدفقة من أعمدة كروماتوغرافيا الغاز ، (أنظر الفصل الرابع والعشرون) . ويبين الجدول ٣-٢٠ ملخصاً لتطبيقات هذا الأسلوب والحساسية في كل حالة .

الجدول ٣-٢٠ : تطبيقات على طريقة الانبعاث البلازمي الطيفية

العنصر	نوع العينة	الحد الأدنى للتركيز المكتشف عنه
As	دُفق كروماتوغرافيا الغاز ، المبيدات الحشرية	٢٠ بيكوجم
As	محلول مباشر	٠.٣ ميكروجم / مل
C	دُفق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	١٠ نانوجم
Hg	دُفق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	٥ بيكوجم
Hg	محلول مباشر	٣٠ بيكوجم
S	دُفق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	٢ بيكوجم
Se	محلول مباشر	٠.٤ ميكروجم / مل
Zn	محلول مباشر	٦ بيكوجم / مل

انبعاث القوس الكهربائي Arc Emission

يمكن ملاحظة أطيف الانبعاث الذرية بواسطة طرق انبعاث القوس الكهربائي الطيفية (مطيافية القوس الكهربائي) arc emission spectroscopy . ويُمثل الشكل ٢٠ - ٤ مخططاً ثنائي الأبعاد لطيف الانبعاث emission spectrograph . ويتكوّن هذا الجهاز من : وحدة منبع source unit ، ومُفرد اللون ، والمكشاف (الذي يكون فليماً film أو مكشاف اللوح plate detector) . وتحتوي وحدة المنبع على قُطبيّ كربون ، يوضعان بصورة ما ، بحيث يكون أحدهما سُفلياً ، وشكل على صورة فنجان ، والآخر علوي ، وضربه السفلي مستدق pointed . وتوضع العينة في قطب الفنجان ، ويُولد القوس الكهربائي بين القطبين ، وذلك من مصدر كهربائي عالي الجهد high voltage .



الشكل ٢٠ - ٤ : مخطط طيف الانبعاث

وتمر الاشعاعات المنبعثة من خلال نظام ضوئي مناسب ، ثم تُفكّك إلى أطوال موجية منفردة ، بواسطة مُفرد اللون . ويُكتشف عن الاشعاعات المشتتة ، بواسطة لوح تصوير . وبعد تظهير اللوح ، يظهر عليه سلسلة من الخطوط والأشرطة ، كما يُرى في الشكل ٢٠ - ٥ .



الشكل ٢٠ - ٥ : صور طيف الانبعاث لعدد من الفلزات

التحليل النوعي Qualitative Analysis

حيث أن كل نوع من الذرات يبعث طيفاً خطياً يميّزها عن غيرها ، فإنه من الممكن أن تُستخدم مواضع هذه الخطوط في الطيف الكهرومغناطيسي لتحليل النوعي . وهناك طريقتان يمكن استخدامها لتفسير الطيف المرسوم على لوح التصوير . ففي الطريقة الأولى ، تُعبر الأطوال الموجية التي تظهر عندها الخطوط الطيفية الخاصة بالعينة ، ثم تقارن هذه الأطوال الموجية بحدادول قياسية ، تحوي الأطوال الموجية لخطوط الانبعاث الصادرة عن العناصر المنفردة . أما

الطريقة الثانية ، فتتضمن عملية مقارنة مباشرة بين الخطوط الطيفية المميزة للعينة مع طيف عنصر منفرد ، أو طيف مخلوط فينيسي من العناصر ، مرسوم على لوح التصوير نفسه . وفي أي من الحالتين ، فإنه يلزم أن يُغلب وجود ثلاثة خطوط متشابهة على الأقل ، وذلك لتأكيد وجود عنصر معين .

وفي معظم الحالات ، تعتبر شدة خطوط الطيف ذات دلالة مهمة . فهناك بعض الخطوط في طيف العنصر تكون ذات شدة عالية جداً ، وهي أول خطوط الطيف التي تظهر عندما تكون التراكيز منخفضة جداً . وهكذا ، فإن هذه الخطوط يجب أن تكون موجودة في الطيف حتى تؤكد عمينة التعرف على العناصر . وتتضمن الجدول القياسية عادة الشدات النسبية relative intensities لكل خط من خطوط الطيف ، بجانب الأضوال الموجية المناظرة لهذه الخطوط .

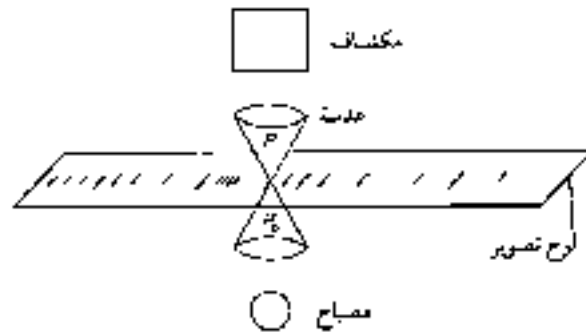
ويُسجل طيف الانبعاث الصادر عن ذرات الأصناف المختلفة على لوح تصوير غير مُعبر uncalibrated . وهكذا ، فلنعيين الطول الموجي المناظر لكل خط يظهر على اللوح ، يلزم أن يُعبر هذا اللوح . ويتم عملية التعبير ، بأن يُسجّل مُعبر (النحاس في العادة) في القوس الكهربائي ويُسجل طيفه . ثم يُحرك اللوح رأسياً إلى موضع آخر ، ويُسجل عليه طيف العينة التي تحوي العناصر المجهولة ، بعد تهييج هذه العناصر ، وعليه ، فإن خطوط الانبعاث تُسجل تحت طيف القوس القياسي . ويتوافر في المعتاد حوالي ١٢ موضعاً على اللوح الواحد ، وهكذا يمكن الحصول على أطياف الانبعاث لعدد من العينات على لوح التصوير نفسه . ويُعبر اللوح بعد تظهيره باستخدام خطوط العنصر القياسي كأطوال موجية للمقارنة ، بحيث يمكن تحويل أي موضع على اللوح إلى وحدات أطوال موجية .

وإذا كانت أداة التشتت المستخدمة في الجهاز هي المحرز ، فإن تُشتت الاشعاع بالنسبة للطول الموجي يكون خطياً . الأمر الذي يسمح بتعبير النوح . بوحداث أنجستروم / ملم (تشتت خطي معكوس reciprocal linear dispersion) . وهكذا ، يمكن تعيين الطول الموجي المناظر لأي خط بواسطة انقياس المضبوط للمسافة بين خط العنصر القياسي وبين خط العينة ، ثم ضرب هذه القيمة في مقدار التشتت الخطي المعكوس ، وإضافة أو طرح حاصل الضرب من طول موجة الخط القياسي . فمثلاً ، إذا كان مقدار التشتت الخطي المعكوس للجهاز ٧٠٦ ر٥ أنجستروم / ملم ، ويظهر خط العينة عند ٧٩٣٦ ملم في اتجاه نقصان الطاقة من خط النحاس المقرون الذي يظهر عند ٣٢٤٧ ر٥٤ أنجستروم ، وعليه فإن الطول الموجي المناظر لخط العينة هو ٧٩٣٦ ر٣٢٩٢ أنجستروم .

ولتعيين التشتت الخطي المعكوس للجهاز ، يلزم استخدام خطين أو أكثر من خطوط المقارنة ذات الأطوال الموجية المعروفة . ثم تُعين المسافة (ملم) بين كل خطين من هذه الخطوط ، وتُقسم قيمة الفرق بين الطولين الموجيين هذين الخطين على الطول المقاس بينهما ، ويعطي ناتج القسمة قيمة التشتت الخطي المعكوس (أنجستروم / ملم) . هذا ، ويجب إجراء القياس على عدة مجموعات من الخطوط وذلك لضمان صحة عالية لقيمة هذا العدد .

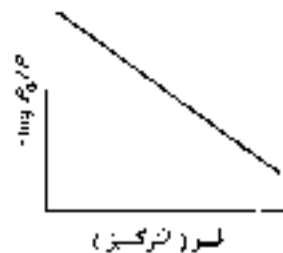
أما إذا استُخدم المنشور كأداة تشتت في الجهاز ، فإن علاقة التشتت مع الطول الموجي أو الطاقة تكون لا خطية ، الأمر الذي يجعل عملية تعبير اللوح أكثر صعوبة . وفي هذه الحالة يُعبر النوح بقياس مواضع عدد من الخطوط القياسية بجانب حل مجموعة من المعادلات الأنية مع الأخذ في الاعتبار مجموعة من الثوابت ونتائج القياسات . ويُعين الطول الموجي المناظر لكل من خطوط العينة ، باستخدام المواضع المقاسة والثوابت المحسوبة أو بالمقارنة مع حالات قياسية .

ترتبط شدة خطوط الانبعاث وبالتالي كثافة هذه الخطوط على لوح التصوير مع كمية المادة الموجودة في العينة الأصلية . ونُقاس كثافة الخطوط باستخدام مقياس الكثافة الضوئية (المكثاف الضوئي) densitometer (الشكل ٦-٢٠) الذي يشبه في كثير من الخواص مقياس الطيف الضوئي . وتمثل الفروق الرئيسية بين هذين المقياسين في أن مقياس الكثافة الضوئية لا يحتوي على مُفرد اللون ، واستبدل فيه لوح أو فيلم التصوير بالخلية covette . هذا ويُستخدَم مقياس الكثافة الضوئية لربط كل من قوة الاشعاع الوارد (P_0) وقوة الاشعاع النافذ (P) مع كثافة خط معين . ومن ثم فإن كثافة الخطوط تُرتبط مع التركيز من خلال الرسم للتعبير calibration plot الذي يربط بين لوغاريتم الكثافة $\frac{P}{P_0}$ ضد لوغاريتم التركيز .



الشكل ٦-٢٠ : مقياس الكثافة الضوئية Densitometer

وفي تجربة نموذجية ، يُحضّر منحنى التعبير بمساعدة مادة قياسية داخلية internal standard . فتؤخذ سلسلة متتابعة من النُصُور ، وذلك بتعريض الفيلم أو لوح التصوير للمضوء عدة مرات متتالية ، وتقارن كثافة خط العينة مع كثافة خط فلز آخر . ويؤدي هذا إلى التخلص من تأثير التعرّض في ظروف التهيّج . وبعد إجراء سلسلة من القياسات ، تُرسم بيانياً العلاقة بين لوغاريتم نسبة شدة خط العينة في كل مرة إلى شدة خط الفلز القياسي الداخلي ، ولوغاريتم تركيز العينة . ويظهر مثال في الشكل ٧ - ٢٠ حيث يُعين تركيز عينة مجهولة ، بواسطة كثافات خطوط كل من العينة ، والفلز القياسي ، يُعين تركيز العينة المجهولة بالمقارنة مع منحنى التعبير .



الشكل ٧ - ٢٠ : منحنى تعبير لربط كثافة الخطوط مع التركيز

هذا ، وتكون طريقة إضافة المادة القياسية داخلياً internal standard method ممكنة الاستعمال ، إذا التزمت الخطوات بانتطلبات التالية :

- ١ - أن يستجيب كل من الخليطين من حيث شدتيهما إلى أي تغير في ظروف التهيئ .
- ٢ - أن تكون منشأ خطوط كلا العنصرين من الذرات أو الأيونات .

ومن الجدير بالذكر ، أن طريقة الانبعاث الطيفية هذه ، تُستخدم بشكل أساسي كأداة للتحليل النوعية ، ونصف الكمية semiquantitative ، وذلك لأن صحة القياس في هذه الطريقة ، ليست جيدة مثل غيرها من الطرق . وتستخدم بشكل عام ، لتحديد تراكيز الفلزات في المواد الصلبة ، التي تتراوح ما بين بضع في ألفة إلى أقل من ١ جزء في المليون ، وذلك بصحة قياس أفضل من ١٥٪ . ومن أعظم مزايا هذه الطريقة ، ما يلي :

- ١ - يعمل لوح التصوير على تحمل شدة الضوء . وهكذا فمن الممكن تحديد الفلزات النزرة .
- ٢ - يمكن تبخير وإثارة العينات الصلبة في هذه العملية . كذلك ، يمكن تناول الفلزات والسوائل بالسهولة نفسها كالمواد الصلبة .

ومن المآخذ على هذه الطريقة ما يلي :

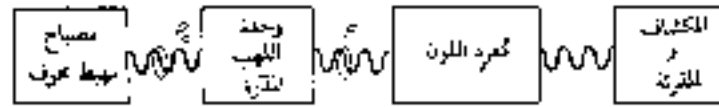
- ١ - ارتفاع ثمن الجهاز والأدوات المصاحبة له .
- ٢ - تستهلك عملية التحليل وقتاً طويلاً ، خاصة إذا كانت عينة واحدة متحلل فقط .
- ٣ - غالباً ما يلزم تصنيع المواد القياسية .

الامتصاص الذري Atomic Absorption

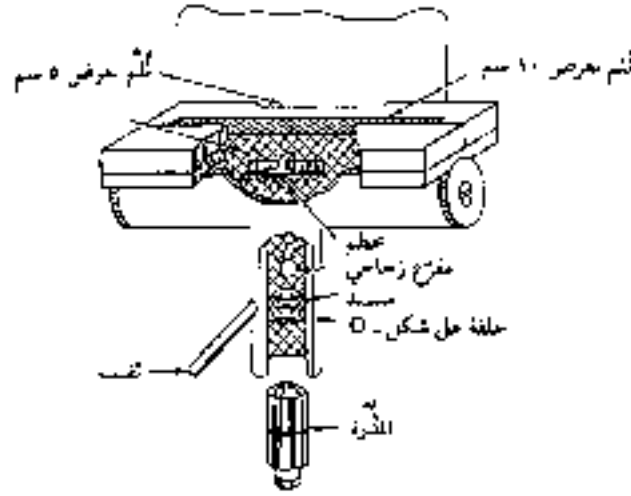
إن المبدأ الأساسي في طرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية (مطيافية الامتصاص الذري) atomic absorption spectrophotometry هو أن يتمص الإشعاع ، بواسطة ذرات غير متهيجة ، وهي في الحالة الغازية . وهذه الطريقة مزايا على طرق الانبعاث اللهبية ، للأسباب التالية :

- ١ - يمكن تحديد عدد أكبر من الفلزات كميًا .
- ٢ - التداخلات الطيفية هنا قليلة .
- ٣ - حساسية أعلى لمعظم الفلزات .

ويتكون الجهاز هنا ، من منبع ضوئي ، وخنية ، ومُفرد اللون ونظام الكشف . ويوضح الشكل ٢٠ - ٨ مخططاً لترتيب هذا الجهاز . وتنبعث إشعاع خطي من المنبع الضوئي ، (مهبط مجوّف hollow cathode) ، ويتمص هذا الإشعاع بطول موجي مناسباً للطول الموجي المناظر لأحد خطوط العنصر المراد تعيينه ، وذلك لأن هذا المنبع مصنوع من مادة العينة نفسها . وهكذا ، فإذا كان المطلوب هو تعيين الحديد ، فإن مادة المنبع يجب أن تكون من الحديد .



الشكل ٢٠-٨ : رسم تخطيطي لقياس الامتصاص الذري الطيفي الضوئي .



الشكل ٢٠-٩ : موقد الانسياب الصفائحي Laminar flow المستخدم لطرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية .

وفي هذه الطريقة يُرَدَّدُ عَمَلُ العينة إلى موقد مَزَج (غاز - هواء) مُتَقَدِّم . premixed gas-air burner ، ضَمَم بحيث يكون المسار الضوئي فيه طويلاً (أنظر الشكل ٢٠-٩) . ثم يَمُرُّ الإشعاع إلى مُقَرِّد اللون ، ويقاس بواسطة المكشاف . وتكون كمية الإشعاع المنصبة متناسبة طردياً مع تركيز العنصر في العينة . ويُحْضَر منحني التعبير بقياس قيم الامتصاص لسلسلة من المحاليل القياسية .

ويمكن استخدام طرق الامتصاص الذري لقياس تراكيز منخفضة من الأيونات الفلزية في المحاليل . ويُبين الجدول ٢٠-٤ مدى حساسية هذه الطريقة لتحليل العديد من الأيونات الفلزية .

ولقد طُبِّقَت هذه الطريقة على مدى واسع للعينات البيولوجية والزراعية والمعدنية والجيولوجية وعينات التلوث .

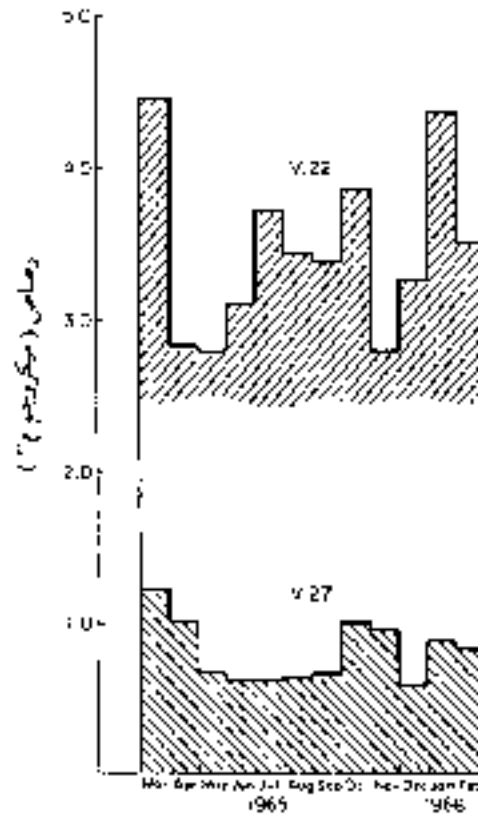
ففي مجال التلوث مثلاً ، قام مجلس الآثار البريطاني (١٩٦٤) Council of British Archeology بأعداد قائمة بالاماكن التاريخية في كل من إنجلترا ، وسكوتلندا وويلز ، التي يجب أن تُنَمَّ فيها دراسة شاملة للبيئة . وعالجت أحدها الدراسات تلوث الجو بالرصاص من عادم السيارات في بلدة وارويك Warwick بإنجلترا . وقد تم جمع عينات من الهواء ، وتقريرها خلال ورق ترشيح واتمان رقم ١ (Watman No.1) وذلك للتخلص من الدقائق الموجودة في الهواء . وقد فُيَسَّ حجم الهواء المنار إلى ورقة الترشيح بواسطة عداد غاز gas meter . وبعد ذلك ، عُولِجَت ورقة الترشيح بحامض النيتريك الذي تركيزه ١٠٪ ، ورُشِّحَت لإزالة المواد غير الذائبة ، ثم خُفِّفَت إلى حجم معلوم . وبعدها تم تعيين تركيز الرصاص بواسطة طريقة الامتصاص الذري الطيفية الضوئية . باستخدام محاليل قياسية عُولِجَت بطريقة مشابهة . وقد أشارت النتائج إلى أن جَوَ الضوايق المزدحمة بالسيارات يحوي كمية من الرصاص أكبر منها في جَوَ الطرق الأقل ازدحاماً (الشكل ٢٠-١٠)

الجدول ٢٠-٤ : بعض العناصر التي يمكن نعينها بواسطة طرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية*

العنصر	المادة المحللة	مدى التركيز في المحلول (بالجزء المخط التحليلي في المليون) والانحراف المعياري (±) Analytical line (انجستروم)	
Li	محاليل اختبار	٤-٠.٠٣	٦٧٠٧ر٨
Na	نباتات	٢٠٠٠-٠.٠٢	٣٢٣٢ر٦
Na	مستخلصات التربة	٠.١-٠.٥ (٠.٠٨) ٥- (٠.٢) ٥	٥٨٩٠ر٩ ٥٨٩٥ر٩
K	مستخلصات التربة	٠.١-٠.١ (٠.٠٦) ١٠- (٠.١) ١٠	٧٦٦٤ر٩ ٧٦٩٩ر٠
Cu	سبائك أساسها النحاس	٢٥ (٠.٢٤) ٥٠- (٠.١٢) ١٢	٣٢٤٧ر٥
Cu	محاليل اختبار	٢-٠.٠٢	٢٢٢٧ر٨
Rh	محاليل اختبار	٠.١-٠.٢	٧٨٠٠ر٢
Ag	محاليل اختبار	١ (٠.١٥) ٥٠- (٠.١) ١٠	٣٢٨٠ر٧
Cs	محاليل اختبار	٢٠-٠.٢	٢٨٥٢ر١
Au	محاليل اختبار	٠.١ (٠.١٥) ٥٠- (٠.١) ١٠	٢٤٢٨ر٠
Au	محاليل اختبار	٢-٠.٠٢	٢١٧٦ر٠
Mg	نباتات ، تربة ، مياه الصرف ، أمصال الدم ، الحليب ، lysimeter	٠.٣ (٠.٠٢) ٣- (٠.٠٦) ٦	٢٨٥٢ر١
Mg	أمصال الدم	٠.٣ (٠.٠٣) ٢- (٠.٠٢) ٢	٢٨٥٢ر١
Mg	نباتات ، مستخلصات التربة	٠.٥ (٠.٠٨) ٥- (٠.٠٦) ٦	٢٨٥٢ر١
Ca	أمصال الدم	٤-١٠ (٠.١) ١٥- (٠.٠٦) ٦	٤٢٢٦ر٧
Ca	نباتات	٥٠-٢ر٥	٤٢٢٦ر٧
Ca	مستخلصات التربة	٥٠-٢ر٥	٤٢٢٦ر٧
Sr	محاليل اختبار	٢٠-٠.٢	٤٦٠٧ر٣
Ba	محاليل اختبار	١٠٠٠-٨	٥٥٣٥ر٦
Zn	نحاس أصفر معالج بالرصاص	٥ (٠.٠٣) ٢٥- (٠.٠٥) ٥	٢١٣٨ر٦
Zn	نباتات	١ (٠.٠١) ١٠- (٠.٣) ٣	٢١٣٨ر٦
Cd	محاليل اختبار	٤-٠.٠٣	٢٢٨٨ر٠

٢٥٣٦,٥	١٠٠٠-١٠	محاليل اختبار	Hg
٢٨٧٤,٢	٥٠٠-٣	محاليل اختبار	Ga
٢٧٦٧,٩	١٠٠-١	محاليل اختبار	Tl
٢٨٦٣,٣	٣٥٠-٥	محاليل اختبار	Sn
٢٨٣٣,١	٢٠٠-١٠٠	نحاس اصفر معالج بالبرصاص	Pb
٣٥٧٨,٧	٢٠٠-٢	محاليل اختبار	Cr
٢٣١١,٥	٢٠٠-٢	محاليل اختبار	Sb
٣٠٦٧,٧	٣٠٠-٢	محاليل اختبار	Bi
٢١٣٢,٦	٨٠٠-٥	محاليل اختبار	Mn
٤٠٣٠,٧	٧٥-١٠	نحاس اصفر معالج بالبرصاص	Mn
٢٧٩٤,٩	٢٥ (٠,١) - ٥٠ (٠,٤)	تربة ، مستخلصات التربة ، نباتات	Mu
٢٤٨٣,٣	٢٥ (٠,١٤) - ١٢٥ (٠,٤٩)	نباتات	Fe
٢٤٠٧,٢	٢٠٠-٢	محاليل اختبار	Co
٣٤١٤,٨	٥٠-١٠ (١)	نحاس اصفر معالج بالبرصاص	Ni
٣٤٣٤,٩	٢ (٠,٤) - ١٠٠ (٠,٦)	محاليل اختبار	Rh
٢٤٧٦,٤	٢ (٠,١) - ١٠٠ (٠,٥)	محاليل اختبار	Pd
٢٦٥٩,٤	١٠ (٠,٣) - ١٠٠ (٢,٠)	محاليل اختبار	Pt

*[مأخوذ عن : R.Mavrodineau,Flame Spectroscopy .Wiley.New York,1955]



الشكل ٢٠-١٠ : تأثير حركة المرور Traffic على تراكيز الرصاص في الجو .
 القيم المدرجة مُقاسة شهرياً . (V.22) ازدحام شديد ، (V.27) ازدحام خفيف .
 [J.Bullock and W.Lewis, Atmospheric Environment, 2,517 , 1968 : مأخوذة عن]

المثال ٢٠-١ : احسب تركيز الرصاص (ميكروجم / م³) في عينة هواء ، وذلك باستخدام المعلومات المبينة أدناه . علماً بأن كمية الهواء المارة من ورقة الترشيح كانت ١٠٠٠ م³ . واذيبت ورقة الترشيح في محلول ١٠٪ HNO₃ ، ثم رُسِحت وخففت إلى ١٠٠٠ مل في دورق قياس حجمي . كذلك حُضِرَت مجموعة من المحاليل القياسية في ١٠٪ HNO₃ أيضاً وكانت قيم الامتصاص لهذه العينات على النحو التالي :

الامتصاص

تركيز Pb
(ميكروجم / مل)

٠.١٥

٢٠٠

٠.٣١

٤٠٠

٠.٤٧

٦٠٠

٠.٦٠

٨٠٠

٠.٧٧

١٠٠٠

٠.٥٨

العينة المجهولة

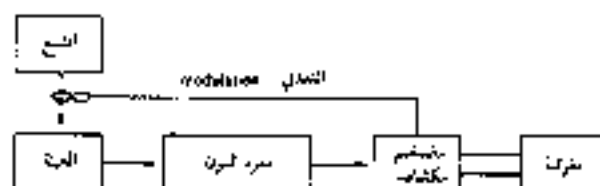
ويُترسم منحنى التعبير (الامتصاص ضد التركيز) من البيانات المذكورة أعلاه ، تُعَيَّن تركيز الرصاص في العينة المجهولة على أنه ٧٥٠ ميكروجم / مل . ههنا ويمكن حساب تركيز الرصاص في العينة المجهولة على النحو التالي :

٧٥٠ ميكروجم / مل × ١٠٠٠ مل = ٧٥٠ ميكروجم Pb (في جميع العينة)

$$\frac{\text{مقدار Pb في جميع العينة}}{\text{حجم الهواء}} = \frac{٧٥٠ \text{ ميكروجم}}{١٠٠٠ \text{ م}^٣} = ٧٥٠ \text{ ميكروجم Pb / م}^٣$$

التفلور الذري Atomic Fluorescence

تُعَد طرق التفلور الذري الطيفية atomic fluorescence spectroscopy ، أحدث الأساليب التقنية المستخدمة لتعيين الفلزات . وبالمقارنة مع الامتصاص الذري الذي يُقاس فيه مقدار ما تمتصه العينة من الاشعاع الوارد عليها من مهبط مجوف ، فإن مبدأ التفلور الذري مبني على ملاحظة الانبعاث بعد تهيج الأصناف الذرية بواسطة طول موجي مُثَقَّف . ويبيِّن الشكل ٢٠-١١ ، رسماً تخطيطياً لمقياس التفلور الذري الطيفي (مطياف التفلور الذري) - atomic fluorescence spectrometer . هذا ، وتحدد الإشارة إلى أن المنبع الضوئي يجب أن يكون متعامداً مع المحور الضوئي للنظام ، وأن الاشعاع يجب أن يُعدَّل modulated بحيث يُنمَّ الكشف فقط عن الاشعاع الرنيني resonance radiation للعينة ، والنتائج عن المنبع فقط .



الشكل ٢٠-١١ : رسم تخطيطي لمقياس التفلور الذري الطيفي

وأكثر انتشاراً في مجال التفلور الذري هو مصباح التفريغ اللاقطبي electrodeless discharge lamp . وهذه المصابيح عبارة عن أنابيب من الكوارتز مسدودة بإحكام ، وتحتوي بداخلها غاز آرغون والفلز المطلوب . ويتم تشغيل هذه الانابيب بواسطة مُولِّد أشعة دقيقة (ميكروويف) microwave generator الذي يعمل على تبخير وميِّج الفلز في الداخل ليعطي خطوط طيف ذرية ذات شدة عالية ، تعيش لمدة طويلة من الزمن . هذا وعند التشغيل ، يلزم وقت طويل لتسخين الأنبوب قبل الاستعمال .

ومع أن عدداً كبيراً من الابحاث ظهرت في المراجع لمعالجة استخدام هذا الاسلوب التفني ، إلا أن حالات قليلة فقط كانت فيها التطبيقات على عينات حقيقية . ولقد أُشير في هذا الصدد إلى تعيين ما يتسرب من الفلزات المتآكلة في الزيوت ، وفي تعيين فلزات منتفخة في سوائل التغيرات الكيميائية الحيوية metabolic fluids . وحيث أن ما يُلاحظ في كل من طرق التفلور الذري وطرق الانبعاث الذري متشابهة ، فإن طرق العينات الكمية في كلا الحالتين متشابهة .

الأسئلة Questions

- ١ - صف الطرق المستخدمة لتهييج الذرات .
- ٢ - صف المكونات الرئيسية في مرسام طيف القوس arc spectrograph
- ٣ - بين كيف تُستخدم صورة طيف القوس الكهربائي arc spectrograme لتحليل النوعي .
- ٤ - ٨ ما غرض استخدام مقياس الكثافة البصرية ؟ وكيف يُستخدم في التعينات الكمية ؟
- ٥ - اذكر الفرق بين الامتصاص الذري والانبعث الذري .
- ٦ - صف المكونات الرئيسية في وحدة الامتصاص الذري .

المسائل Problems

- ١ - عينة تحتوي على الصوديوم ، وزنها ١.٢٤٥٦ جم ، أُذيبت وخُففت إلى ١٠٠ مل ، ثم حُللت باستخدام حط الصوديوم المناظر للطول الموجي ٥٨٩ نانومتر . احسب النسبة المئوية للصوديوم في العينة الأصلية وذلك باستخدام البيانات التالية :

تركيز الصوديوم (مجم / لتر)	قراءة الانبعاث
٠.٥	٢٤
١.٠	٤٩
٢.٠	١٠٣
٢.٥	١٢٠
٤.٠	١٩٠
المحلول المجهول	١٢١

- ٢ - عينة نحوي خارصين ، وزنها ٢.٩٦٧٤ جم ، أُذيبت في حامض مخفف ، ثم خُففت إلى ١٠٠.٠ مل ، وحُللت بطريقة الامتصاص . احسب تركيز الخارصين في العينة الأصلية معبراً عنه بالجزء في المليون ، وذلك من البيانات التالية :

تركيز الخارصين (ميكروجم / مل)	الامتصاص
١.٠	٠.١١
٣.٠	٠.٣٠
٥.٠	٠.٥٤
٦.٠	٠.٦٧
٧.٠	٠.٧٩
٢٠.٠	١.١٣
المحلول المجهول	٠.٣٧

• اجابات المسائل المعيرة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

٣ - مادة عضوية تُخزني على الكالسيوم حُللت كمياً لمعرفة تركيز هذا العنصر . فإذا أُذيت كمية من المركب وزنها ٠.٧٣٥٠ جم ، ثم حُققت إلى ١٠٠.٠ مل بالضبط ، وقورنت شدة الانبعاث الناتجة عنها مع تلك الناتجة عن عدة محاليل قياسية احسب النسبة المئوية للكالسيوم في العينة .

تركيز الكالسيوم (جم / مل)	شدة الانبعاث
٠.٥٠	٢٣
٠.٧٥	٣٥
١.٠٠	٤٥
١.٢٥	٥٨
١.٥٠	٧٠
المحلول المجهول	٦٢

٤ - عينة حديد وزنها ٠.٩٤٦١ جم ، تحوي كمية نزرة من النحاس وعُيِّنت كمية النحاس هذه بواسطة الامتصاص الذري بطريقة إضافة المادة القياسية . فإذا أُذيت عينة الحديد في حامض وخُفِّفت إلى حوالي ١٠٠.٠ مل باستخدام دورق قياس حجمي ثم أُضيف إلى ٢٥ مل من محلول هذه العينة ٢٥ مل من محلول النحاس الذي تركيزه ٤.٥٠ جزء في المليون . احسب تركيز (بالجزء في المليون) النحاس في العينة الأصلية .

امتصاص العينة = ٠.٢٢

امتصاص العينة مع المادة القياسية المضافة = ٠.٣٦

٥ - قُبِّحت عينة معدنية بواسطة مرسام طيف القوس الكهربائي . وكانت الخطوط الغالبة - التي وُجِدت بعد نظهير لوح المنصوير عند الأطوال الموجية التالية : ٢٤٢٧.٩٢ ، ٢٦٧٥.٩٦ ، ٢٨٠٢.٢٠

٢٨٠٢.٢٠ ، ٣٢٤٧.٥١ ، ٣٢٧٣.٩٩ ، ٥١٠٥.٥٠ ، ٥١٥٣.٢٤ ، ٥٢١٨.٢٢ أنجستروم فما هو تركيب السبيكة ؟

٦ - قُبِّحت عينة في قوس كهربائي ، وسُجِّل الطيف المنبعث على لوح تصوير . عيِّن نوعياً مكونات العينة باستخدام الخطوط التالية :

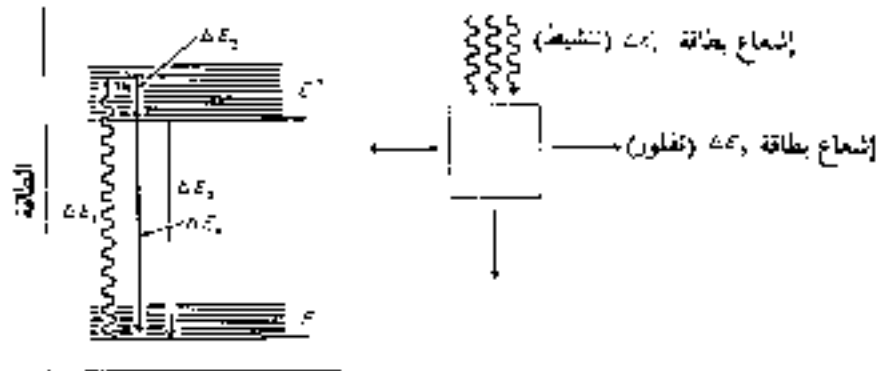
٢٢٨٨.٠٢ أنجستروم	٣٦١.٠٥٠ أنجستروم	٣٧٤٨.٢٨ أنجستروم
٢٨١٦.١٩ أنجستروم	٣٧١٩.٩٦ أنجستروم	٦٢٣١.٧٦ أنجستروم
٣٢٦١.٠٩ أنجستروم	٣٧٣٧.١٣٣ أنجستروم	٦٢٤٣.٣٦ أنجستروم
٣٤٠٣.٦١ أنجستروم	٣٧٤٥.٥٧ أنجستروم	٦٤٣٨.٤٧ أنجستروم
٣٤٦٦.٢٠ أنجستروم		

الفصل الحادي والعشرون

الوميض Luminescence

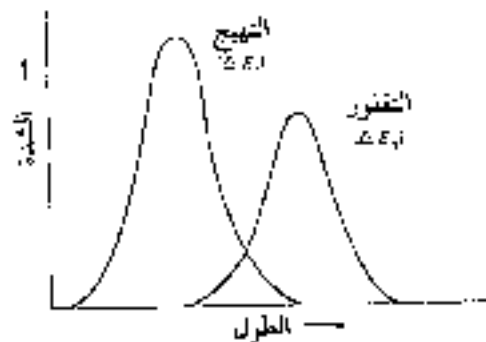
الفلورة Fluorescence

الفلورة هي أحد أشكال الوميض ، وفيها ينبعث الضوء من عينة مُعرّضة للإشعاع ، وذلك كما هو موضح في الشكل ٢١ - ١ . فتُعرّض عينة تحوي مركب فلوري fluorescent compound للإشعاع من ضوء بطاقة مقدارها ΔE_1 بحيث يعمل هذا الإشعاع على ارتفاع إلكترون مُعين من مستوى الطاقة E إلى مستوى الطاقة E^* . والآن ، يمكن للمركب أن يفقد طاقته بطريقتين : (١) بالتصادم collision مع جزيئات المذيب (فقدان الفعالية بالتصادم collisional deactivation) وهذا موضح بالقيم ΔE_2 و ΔE_3 في الشكل (٢١ - ١) ، (٢) بإشعاع طاقة ، ΔE_4 ، بعد فقدان جزئي لها على شكل ΔE_5 .



الشكل ٢١ - ١ : رسم تخطيطي مستويات الطاقة التي تصف التفلور

وتكون طاقة انطول موجي لتنشيط activation wavelength أكبر من طاقة الطول الموجي للانبعاث أو الفلورة ، وذلك كما هو موضح في الشكل ٢١ - ٢ . ومع ذلك هناك مركبات تَتفلور Fluoresce عند طول موجي طاقته تساوي طاقة التنشيط activation energy (وهذا ما يدعى بتفلور الرنين resonance fluorescence) . وتستغرق العملية كلها التي يحدث فيها التهيّج (ΔE_1) والاسترخاء الاهتزازي vibrational relaxation (ΔE_2) والانبعاث (ΔE_3) ، زمناً يتراوح بين 10^{-10} - 10^{-9} ثانية .



الشكل ٢١ - ٢ : أطيايف التنشيط والتفلور

شدة الانبعاث Intensity of Emission

يُعبّر عن شدة التفلور (F) بالمعادلة التالية :

$$F = P_0 \cdot b \cdot C \cdot \phi \quad (٢١-١)$$

حيث ϕ هي حاصل الكم quantum yield ، شدة الاشعاع الوارد ، P_0 ، الامتصاصية الجزيئية ، b طول المسار الضوئي ، C التركيز . وتنطبق هذه المعادلة على المحاليل ذات التركيز المنخفض جداً فقط .

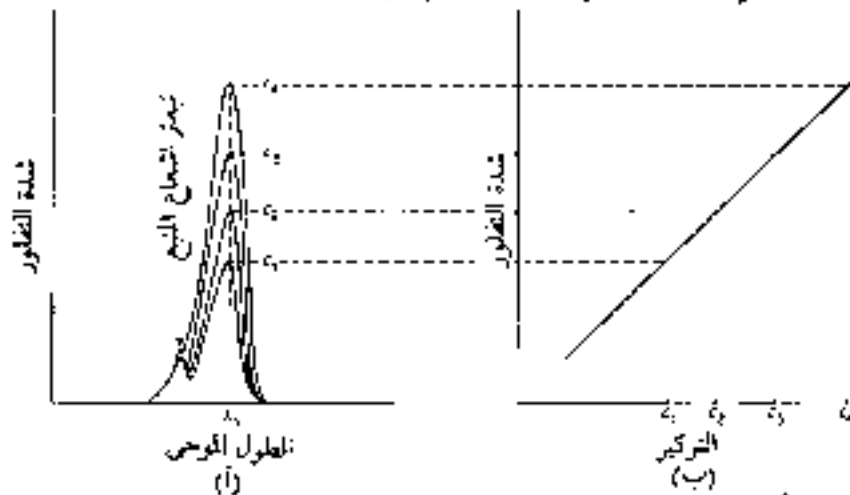
والجدير بالذكر أن حاصل الكم ϕ هو مقياس الكفاءة لتحويل إشعاعات الفلورة fluorescent radiation ، ويُعبّر عنه بالمعادلة التالية :

$$\phi = \frac{\text{عدد الفوتونات المنبعثة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

فإذا كانت قيمة $\phi = 1$ مثلاً ، فهذا يعني أن كل فوتون يمتص سينتج على شكل إشعاعات فلورة . هذا وتجدر الإشارة إلى أن حاصل الكم يكون دائماً أقل من 1 ، وفي بضع حالات فقط تقترب قيمته من الوحدة . وفي معظم الحالات يكون حاصل الكم قليلاً جداً ، ولهذا فإن كثيراً من المركبات تُصنّف كمركبات غير فلورية nonfluorescent ، مع أن تراكيبها تسمح بالتفلور .

ويظهر من المعادلة ٢١ - 1 أن شدة التفلور تتناسب طردياً مع كل من شدة الاشعاع الوارد P_0 ، والتركيز C . وكلما إزدادت قيمة P_0 (أو إزدادت قوة المنبع) فإن كمية الفلورة الملاحظة ستزداد أيضاً ، كذلك كلما إزداد تركيز المكونات المتفلورة فإن تفلورها يزداد .

وإذا تم قياس أضياف الفلورة لسلسلة من المحاليل تتدرّج تراكيزها في الزيادة ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) فإن خطوطاً بيانية كائنيّة في الشكل ٢١ - ٣ سيُحصل عليها . وعند رسم قيم النهايات الأعظمى لشدة التفلور عند الطول الموجي المعطى λ ضد التركيز ، فإن سيُحصل على منحنى تعبير كائليّ في الشكل ٢١ - ٣ ب . ويتراوح عادة التركيز الذي تكون عليه الطريقة نافعة في مدى الجزء في المليون أو أقل من ذلك .



الشكل ٢١ - ٣ : التغير في شدة التفلور بدلالة التركيز (أ) طيف التفلور عند تراكيز مختلفة ؛ (ب) رسم بياني لمنحنى التعبير .

العوامل المؤثرة على حاصل الكم Fluores Affecting the Quantum Yield

لقد استُنتج سابقاً ، أنه لا يمكن ملاحظة فلورة جميع الجزيئات ، والجزيئات التي تتفلور بكفاءة كم عالية تحتوي عموماً على واحد ، أو أكثر ، من المكونات التركيبية التالية :

- ١ - تمتاز بامتصاصية حزبية عالية .
- ٢ - تحتوي على عدد من الروابط الثنائية الاقترانية conjugated double bonds أو تمتاز باستقرار رنيني resonance stability عالٍ .
- ٣ - تحتوي على مجموعات مانحة للإلكترونات electron-donating groups مثل NH_2 أو OH .
- ٤ - تمتاز بتركيب قاسٍ rigid structure في جزيئاتها كالعقدات الفلزية مثلاً ، هذا ، وليس من الضروري أن تتوفر الميزات التركيبية لتوليد تفلور في الجزيء .

ونجد الإشارة إلى أن بعض الميزات التركيبية أيضاً قبل إلى كبت التفلور (quenching) . فبعض المجموعات الوظيفية تميل إلى إنقاص تفلور الجزيء ، ومن هذه الجزيئات ، مثلاً : اليوديد ، البروميد ، النيترو ($-\text{NO}_2$) ، الكربوكسيل ($-\text{CO}_2\text{H}$) . كذلك ، فإن نقصاً في التفلور ربما يحدث أيضاً ، عندما يكون الجزيء معقدات مع الأيونات الفلزية الثقيلة ، مثل الزئبق .

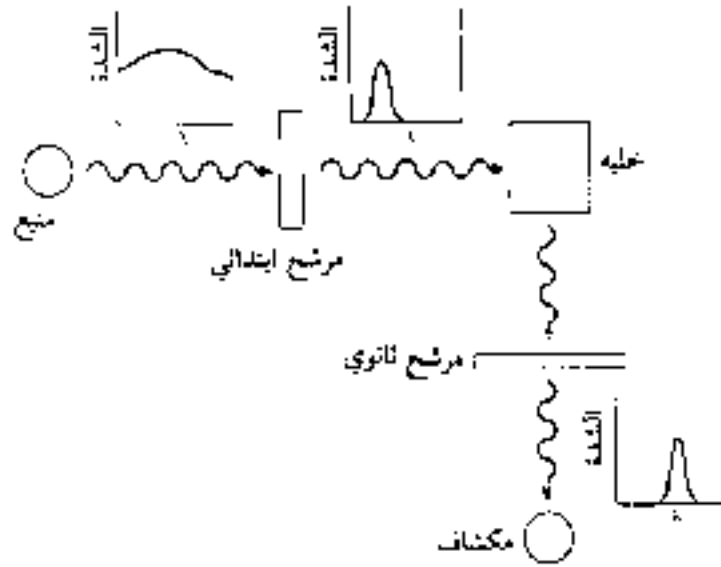
وينطبق مصطلح الكبت على جميع العمليات التي تميل لانقاص حاصل الكم . ومن هذه العمليات ، مثلاً :

- ١ - فقدان الفعالية بالاصطدامات مع جزيئات المذيب .
- ٢ - استهلاك الطاقة لكسر الروابط .
- ٣ - امتصاص إشعاع الفلورة بواسطة مكونات أخرى في المحلول .

وعموماً ، قبلزم تطبيق الفلورة إلى حد كبير في العلوم احيائية ، حيث يلزم تعيين كميات نزره من النواتج الأيضية (metabolites) ، والعقاقير ، وغيرها كميّاً . فمثلاً ، يمكن تعيين تراكيز نزره من ثيامين (thiamine) ، ورايبوفلافين (riboflavin) ، ونواتجها الأيضية في الأنسجة ، والسوائل الحيوية . كذلك ، فإن الفلورة تُستخدَم في ضبط الجودة لجرعات الدواء .

تركيب جهاز الفلورة Instrumentation

يجب أن يحتوي الجهاز الذي يقيس الفلورية على المكونات الأساسية التالية : منبع انبعاث في المنطقة فوق البنفسجية ، ومكشاف (المنطقة فوق البنفسجية - المرئية) ، وطريقة لفصل إشعاع الفلورة عن الاشعاعات المنبثقة الأخرى . ويوضح الشكل ٢٦ - ٤ رسماً تخطيطياً لجهاز بسيط . وفي هذا الجهاز ، يُمرَّر الإشعاع من المنبع خلال مرشح ، ويؤجّه على العينة الموضوعة في الخلية . ثم يمرر إشعاع الفلورة ، المنبعث من العينة ، خلال مرشح آخر ، وتقاس كمية الطاقة عندئذ بواسطة المكشاف .



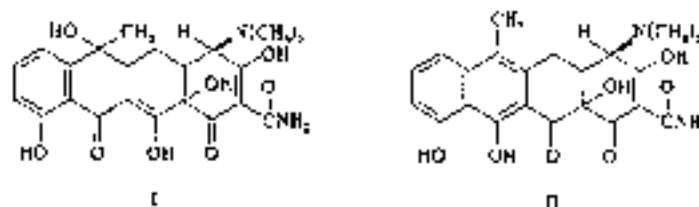
الشكل ٢١ - ٤ : رسم تخطيطي لمقياس الفلورة fluorometer مُبَنَت الاطراف عند كل نقطة تغيير .

وتشبر منحنيات منح الطول الموجي wavelength scans المبينة في الشكل ٢١ - ٤ إلى توزيع شدة الاشعاع عند أي نقطة على طول المسار الضوئي . وينبث الاشعاع في البداية من مصباح زينون (xenon lamp) بضغط عالي ، بحيث يُعطي ضوءه أغطّي جميع الأطوال الموجية . ثم يُمرّر هذا الاشعاع ، خلال مُرْشح ، أو منشور ، أو مُحزّز ، وذلك ليعطي طاقة التنشيط المناسبة ، التي تُوجّه على العينة . وبعد أن تنفلور العينة (من جميع الجهات) فإن الأشعة المنبعثة عنها تُقاس بواسطة مكشاف ، مُبَنَت على زاوية قائمة بالنسبة للمرشح . والغرض من المرشح الثانوي هو فصل الاشعاعات المتبعثرة غير المطلوبة . ويُستخدَم منبع ذو طول موجي ثابت ، مثل مصباح الزئبق وذلك في الأجهزة الأقل تعقيداً . وبالجمع بين هذا المتبع ، وعدد من المرشحات ، يمكن اختيار أطوال موجية معينة ، لُستخدَم في التحليل .

وتُقاس شدة الفلورة كنسبة مئوية للانعافية . ولذلك ، فكلما ازدادت شدة الفلورة ، فإن النسبة المئوية للانعافية تزداد . ويتطلب القياس هنا ، عملية تقيس لسنوى ١٠٠٪ انعافية ، على مقياس الفلورة fluorometer . ويُستخدَم لعملية التقيس هذه ، إحدى أسلوبيين هما :

(١) يوضع في الحجرة المعدة للعينة داخل الجهاز ، إما محلول كينين quinine المائي المحمض بحامض الكبريتيك (حاصل الكم حوالي ١) ، أو قطعة من الزجاج تحتوي على أيون اليورانيل UO_2^{2+} (حاصل كم عالي) ، ثم يُضبط الجهاز على ١٠٠٪ انعافية (٢) يُستخدَم أكثر المحاليل القياسية (من محاليل العينة المراد تعيينها) تركيزاً لضبط الجهاز على ١٠٠٪ انعافية . وبعد تقيس مقياس الفلورة (على صفرو ١٠٠٪ انعافية) ، يُحضّر منحنى التعبير بقياس النسبة المئوية للانعافية لسلسلة من المحاليل القياسية . وترسّم النسبة المئوية للانعافية ضد التركيز بيانياً ، لينتج منحنى التعبير الذي يكون غالباً لاخطياً .

ويُستَخدم تتراسايكلين (I) كمضاد حيوي عام ، ويمكن تعيينه بطريقة قياس الفلورية ، وذلك بعد تحويله إلى مركب الهيدرومتراسايكلين (II) واتباع ذلك بشكوين معقد مع الألمنيوم . وفيما يلي نموذج لطريقة تعيين تتراسايكلين في



المصل . فبعد استخلاص ٢٠٠ مل مصل من النظام الأيضي metabolic system ، يضاف لها ٩٠٠ مل ماء و ١٠٠ مل من ٣٠٪ حامض ثلاثي كلور أسيتيك ، ويُحْتَظ المحلول جيداً بمعاملته بالطرد المركزي . ثم يُؤخذ ٨ مل من الرشيع ويضاف لها ١ مل من ٥ جـ حامض هيدروكلوريك ، ويُغَل المحلول لمدة ٣٠ دقيقة . وبعد أن يُعَادِل المحلول بهيدروكسيد الصوديوم تُعَدِّل pH نه إلى ٥.٥ وذلك بواسطة محلول منظم ، ويُضاف بعد ذلك ٢ مل من الكلوروفورم . ثم يُخلط ١ مل من هذا المحلول مع ١ مل من محلول ٠.١٪ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ في كحول الأيثيل المطلق ويُسَمَح للمحلول بالبقاء على الأقل ساعة واحدة ليتكوّن المعقد . ويتبع ذلك ملاحظة الفلور عند ٥٥٠ نانومتر باستخدام طول موجي مُنَشَّط عند ٤٧٥ نانومتر . ويُرَسَم بياناً شدة الفلور ضد التركيز لسلسلة من المحاليل القياسية ، ويُعْطَى ذلك خطاً مستقيماً في مدى التراكيز من ٠.١ - ٢٠ ميكروجرام تتراسايكلين / مل من العينة . ويبين الجدول ٢١ - ١ نتائج دراسة لتركيز تتراسايكلين في مصل الكلب وتغير هذا التركيز مع الزمن .

الجدول ٢١ - ١: نتائج دراسة لتركيز تتراسايكلين في مصل الكلب وتغير هذا التركيز مع الزمن

الجرعة الوريدية intravenous dose	الزمن بعد الجرعة (ساعة)	التركيز (ميكروجرام / مل مصل)
٧٥ مجم / كجم	٠.٥	١٠.٣
	١.٥	٧.٠
	٣.٠	٤.٣
	٥.٠	٣.٥
	٨.٠	٢.٧
	٢٤.٠	٠.٥

ومن الجدير بالذكر : أن الهيدريد تتراسايكلين يفلور أيضاً ، ولكن الحاصل الكمي لفلورته يكون أقل منه لمُعَقَد الألمنيوم بحوالي ٣٠ مرة . وهكذا ، فإن تكون المعقد يؤدي إلى زيادة الحساسية .

والهيدروكربونات متعددة الحلقات الأروماتية polycyclic aromatic hydrocarbons هي من مُجَبِّدَات السرطان carcinogens المعروفة ، وتُعرَّف هذه المركبات بالأحرف PAH للسهولة . وتُعتبر مركبات كل من ، بنز (a) أنتراسين benz (a) anthracene وبنز (c) بييرين benz (c) pyrene وكرايسين chrysene نماذج لمركبات PAH . وتتواجد هذه المركبات في

الجو كنتيجة لاحتراق المواد العضوية عند درجات حرارة كافية لكسر كل من الرابطين C-H و C-C ، وتتفاعل الجذور radicals التي تتكون تحت هذه الظروف بعضها مع بعض لتعطي مركبات PAH . هذا ، ومن الأهمية بمكان أن تتوافر المقدرة لتحديد مستوى تراكيز مركبات PAH في الجو ، وحيث أن هذه المركبات تتميز باقتران عالٍ ، وتتفلور في منطقة الطيف المرئية بشدة فلورة عالية ، فقد تم تصميم عدد من الطرق التي تعتمد على قياس الفلورة هذا الغرض .

وفي الطرق المذكورة ، تُجمع مركبات PAH (التي تكون في الهواء كدقائق معنقة) على مرشح من الزجاج الليفي fiberglass . ثم تُستخلص مركبات PAH من المرشح بالبنزين ، ويُخزن البنزين تحت النيتروجين . ثم تُفصل المركبات المثبتة وهي مركبات PAH إلى مكوناتها المفردة وذلك بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الدفينة thin-layer chromatography (أنظر الفصل ٢٥) ، ويُستخدم لذلك مخلوط استخلاص يتكون من بتان (pentane) ، وإيثر ، بنسبة ١٩ : ١ على التوالي . وعندما تُفصل المكونات تماماً بعضها عن بعض ، يُسمح للطبقة بالجفاف ، ويتم الكشف عن ارتفاع الشكوة عليها ، تحت ضوء فوق بنفسجي ، فتتفلور هذه البقع ، دالة على أماكنها .

وإذا كان المطلوب مثلاً ، تعيين مركب بنز (a) بايرين (BaP) كمياً ، تُؤخذ البقعة الخاصة بهذا المركب من مكانها إلى دورق يحوي ٢٠ ملل H_2SO_4 . وبعد أن يذوب هذا المركب ، تُقاس شدة الفلورة الناتجة عن محلوله ، عند ٥٤٥ نانومتر ، باستخدام طول موجي مُهَيَّج عند ٥٢٥ نانومتر . وبمقارنة شدة الفلورة الناتجة مع شدة فلورة عوائل قياسية ، يمكن حساب تركيز مركب بنز (a) بايرين في عينة الهواء . هذا ويمكن بهذه الطريقة الكشف عن كمية نذرة من بنز (a) بايرين تصل إلى ٠.٠١ ميكروجرام .

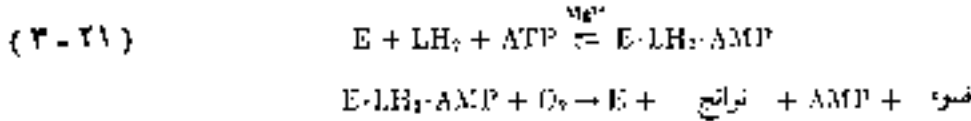
الفسفرة Phosphorescence

تمتلك عدد من الجزيئات المختلفة ، المقدرة على التأخر في بعث الضوء ويُسمى ذلك الفسفرة . ويُلاحظ هذا النوع من الانبعاث بوضع المكشاف على زاوية قائمة بالنسبة لشعاع التنشيط كما في حالة الفلورة . ويتراوح زمن انبعاث إشعاع الفسفرة phosphorescent radiation ، من جزيء متفسفر ، بين 10^{-6} إلى ١ ثانية . ونوعاً لذلك فمن المعتاد أن يُلاحظ التفسفر في المذيبات ذات التراكيب القاسية rigid solvent structures فقط ، حيث يُقلل عدد التصادمات المؤدية إلى فقدان النشاط إلى حدّه الأدنى . وهكذا ، فعلى وجه العموم فإن فسفرة المحلول تُلاحظ عند درجات حرارة النيتروجين السائل .

ونظراً لأن الميزات التركيبية اللازم وجودها في الجزيء حتى يتفلور ، أو يتفسفر ، هي نفسها ، فإن المركبات التي تتفسفر ، غالباً ما تتفلور . ويُفرّق بين الطريقتين باستخدام مصراع دوار rotating shutter ، الذي يعمل على تأخير الفترة الزمنية بين الانبعاث والتنشيط .

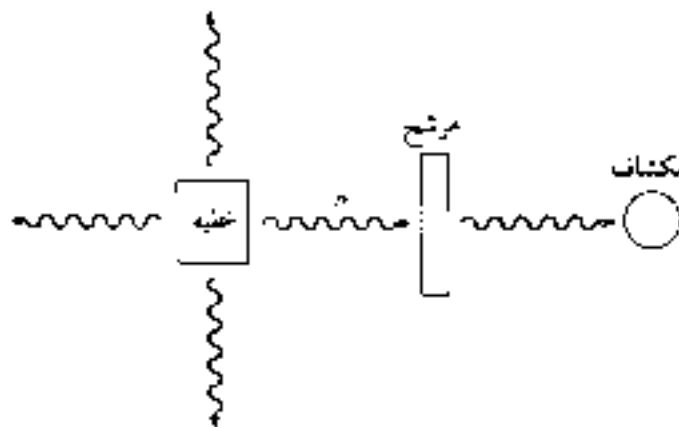
هذا ، ولا تُستخدم طريقة قياس الفسفرة phosphorimetry كطريقة روتينية للتحليل . وتُستخدم فقط عندما تُفشل الطرق الأخرى ، حيث تصبح هذه الطريقة ذات قيمة ، في تعيين تراكيز نذرة ، في مدى جزء في المليون ، أوجزاء في المليون .

بعد الومبض الكيميائي نوع من أنواع الومبض الذي تزود فيه الطاقة إلى الجزيء عن طريق تفاعل كيميائي . وبعبارة أخرى فإن الناتج عن هذا التفاعل يكون في حالة التهيج الالكترونية . هذا ، وتفاعل الحشرة المضيئة firefly هو أفضل الأمثلة على الومبض الكيميائي . إذا بتفاعل لوسيفيرين (Luciferin (LH₂ مع ثلاثي فوسفات أدينوزين Adl- ATP) nosine triphosphate ، بوجود إنزيم لوسيفيراز (E) luciferase ، وتعطي بذلك معقداً ، ويمثل هذا التفاعل على النحو التالي :



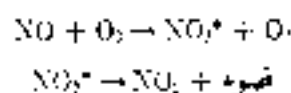
ويتفاعل المعقد الناتج مع الأكسجين ليكون نواتج مصحوبة بانبعاث الإشعاع . وتتناسب كمية الضوء المنبعثة طردياً مع تركيز المركب ATP ، هذا إذا بقيت تراكيز المتفاعلات الأخرى ثابتة لسلسلة من القياسات ، التي يعاد فيها التفاعل ، عند تراكيز مختلفة من ATP.

وبين الشكل ٢١ - ٥ تخطيطاً للجهاز الذي يُستخدم في مثل القياسات المذكورة . وتتكون الوحدة الرئيسية في هذا الجهاز من نظام معين لحقن المتفاعلات injection system ، وتجويف تخوي ، ومكشاف . وعند حقن تركيز ثابت من كل من لوسيفيراز ، وكبريتات المغنسيوم ، ولوسيفيرين في عينات قياسية من مادة ATP ، فإنه يمكن بذلك عمل منحنى تعبير يربط شدة الومبض luminescence intensity مع تركيز ATP . وبعد هذا الأسلوب انتفني ذاتيعة خاصة ، لأن معظم الكائنات الحية الدقيقة microorganisms تحتوي على مركب ATP . وهكذا ، فيمكن استخدام هذه الطريقة لاختبار فعالية المبيدات البيولوجية biocides ، وتأثير العقاقير ، والكشف عن الكائنات الحية الدقيقة في الأطعمة .



الشكل ٢١ - ٥ : رسم تخطيطي لجهاز يُستخدم لملاحظة الومبض الكيميائي

ومن تطبيقات الوميض الكيميائي أيضاً ، اختبار وجود أجزاء في البليون من غاز NO في الهواء . وتعتمد طريقة قياس الوميض هنا على تفاعل في الحالة الغازية بين NO ، والأوزون ، الذي يتم على النحو التالي :



ويُكوّن في هذا التفاعل ثاني أكسيد النتروجين المهيج إلكترونياً ، NO_3^* ، والذي يترجع إلى الحالة الألكترونية الأدنى عن طريق بعث طاقة التهيج على شكل ضوء . وفي نموذج لأحد المشاهدات ، يُضخّ الهواء إلى حجرة في الجهاز تحوي O_3 . ويتم قياس شدة الانبعاث الناتجة بشكل مستمر بواسطة خلية حساسة ضوئياً مثل المضاعف الضوئي .

تبعثر الضوء Light Scattering

عند مرور الضوء خلال خلية تحتوي على دقائق معلقة suspended particles ، يمكن ملاحظة الاشعاعات على جميع الزوايا . وتسمى هذه العملية التبعثر ، وهي موضحة في الشكل ٢١ - ٦ . وفي هذا الجهاز يُسلط الاشعاع الوارد ، P_0 ، على العينة ، وينتج عن ذلك اشعاعات نافذة بشدة P_1 ، واشعاعات متبعثرة بشدة P_2 . وتعتمد كمية التبعثر على عدد الدقائق في المعلق ، وعلى حجم هذه الدقائق ، وطول المسار الضوئي ، وعليه فيمكن كتابة العلاقة التالية :

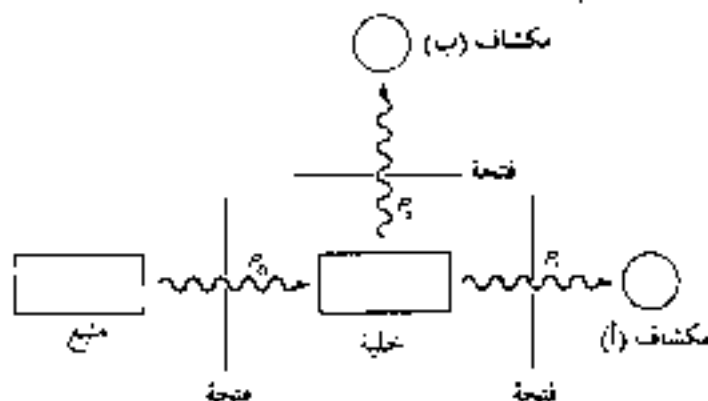
$$KbC = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{لو} \quad 21 - ٦$$

وتعبر هذه العلاقة عن اعتماد التبعثر [لو $(\frac{P_2}{P_1})$] على التركيز ، C ، وطول المسار الضوئي ، b . ويسمى الثابت K ، ثابت التعكير turbidity constant ، وهو مقدار تناسب proportionality term يتعلق بشكل وحجم الدقائق .

والعلاقة بين الاشعاع المبعثر ، P_2 ، والتركيز ، C ، هي :

$$bk'C = \frac{P_2}{P_0}$$

حيث K' هو ثابت يعتمد على النظام .



الشكل ٢١ - ٦ : رسم تخطيطي لقياس التبعثر الضوئي scattering photometer . يقيس المكشاف في الموضع (أ) الاشعاع النافذ . إن توجيه موضع المكشاف (ب) يسمح بقياس الاشعاع المبعثر .

ويبين الشكل ٢١ - ٦ رسماً تخطيطياً لجهاز بسيط ، يُستخدم لهذه القياسات . وتحدد الإشارة إلى أنه يمكن إجراء نوعين من القياسات بهذا الجهاز . حيث تتم الأولى بملاحظة كمية الضوء المارة بالمحلول ($\frac{P_o}{P_i}$) ، وتسمى الطرق التي تعتمد على هذا القياس طرق قياس التعكير turbidometry . أما إذا قيست كمية الأشعاع المبعثرة على زاوية ما (تكون في انقصاد ٩٠°) فتسمى الطريقة عندئذ طريقة قياس التغييم nephelometry . ومن الجدير بالذكر ، أنه عندما تنقص شدة الأشعاع الناقذ ، فإن شدة الأشعاع المتبعثر تزداد .

ولقد استُخدمت طرق بعثرة الضوء لتحديد الوزن الجزيئي للجزيئات الماكروية (الكبيرة) macromolecules ، وكذلك في الكشف عن نقطة النهاية في المعايرات التي يكون فيها أحد النواتج مادة راسية وقد تم تطبيق التعكير لقياس تعكير المحاليل انصارية لملوحة brackish solutions ، ولقياس الضباب الدخاني sinog . فمثلاً ، يتم بشكل عام اختبار المواد العالقة في مياه المدن باستخدام مقياس التعكير Turbidometer .

الأسئلة Questions

- ١ - بين الفرق بين الفلورة والفسفرة .
- ٢ - بين كيف تؤثر الزيادة في حاصل الكم على شدة الفلور .
- ٣ - أذكر المتغيرات التي تعتمد عليها شدة الفلور .
- ٤ - أذكر المكونات الأساسية في مقياس الفلورة .
- ٥ - أذكر المكونات الأساسية في مقياس الفسفرة .
- ٦ - ما المقصود بالوميض الكيميائي chemiluminescence ؟
- ٧ - ما المتطلبات لحمل الضوء على التبعثر ؟
- ٨ - بين الفرق بين طرق القياس بالتعكير وطرق القياس بالتغييم .

*١ - عدد من المحاليل ، تحتوي على تراكيز متعددة من أيونات الخارصين ، ولقد تم تعقد هذه الأيونات بإضافة كمية فائقة من A - هيدروكسكيتولين 8-hydroxyquinoline ، واستخلص كل منها إلى ١٠٠ مل كلوروفورم . ثم عُيِّنت شدة التفلور لكل من هذه المحاليل كما هو مبين أدناه :

خارصين (مجم / ١٠٠ مل)	قراءة التفلور (% إنفاذية)	خارصين (مجم / مل)	قراءة التفلور (% إنفاذية)
٣	١٥٢	١٢	٦١٠
٤	٢٠١	١٤	٧٢٣
٦	٣١٠	١٦	٨٥٧
٨	٣٩٨	١٨	٩٥٣
١٠	٥١١	٢٠	١٠٠

قد عولج المحلول المجهول بالطريقة نفسها التي عولجت بها المحاليل القياسية ، ووجد أن قراءة التفلور ٣٧٪ إنفاذية . احسب تركيز الخارصين بالمليجرام / ١٠٠ مل وبالمول / لتر .

٢ - افترض أن قراءة التفلور لعينة تحتوي على ١٠٣ ميكروجرام تتراسايكسين / مل مصل هي ٣٥٧٪ إنفاذية . احسب قراءة التفلور لعينات تحتوي على ٧٠ ، ٤٣ ، ٣٥ ميكروجرام / مل من المصل .

٣ - احسب تركيز تتراسايكسين في المصل ، إذا كانت قراءة التفلور ٣٧٤٪ إنفاذية ، مُستخدِماً البيانات الموضحة في المسألة رقم ٢ .

*٤ - إذا كان ما يحتويه كلب من الدم يعادل ربعي جالون 2 quarts وكانت قراءة التفلور لكل ١ مل من مصله ٢٥٧٪ إنفاذية . احسب كمية تتراسايكسين الكلية الموجودة في دمه . استخدم البيانات الموجودة في المسألة رقم ٢ .

٥ - أُذِيت كمية مجهولة من رايوفلافين (١٠ أقراص) في لتر من الماء بالضغط . وخُفِّفَ ١٠٠ مل من المحلول إلى ١٠٠ لتر ، وقيست شدة تفلوره فكانت ٤٢٠٪ إنفاذية . فإذا كانت شدة التفلور الناتجة عن محلول قياسي يحتوي على ٩٥٪ مليجرام / لتر رايوفلافين هي ٣٢٪ إنفاذية . احسب معدل كمية رايوفلافين في كل قرص .

*٦ - محلول هيدروكلوريد ثيامين ، يعطي قراءة تفلور مقدارها ٥٢٣٪ إنفاذية . فإذا أُضِيفَت ٥٠٠ مل من محلول قياسي (٢٠ مجم / لتر هيدروكلوريد ثيامين) إلى ٥٠٠ مل من محلول العينة . احسب تركيز ثيامين في العينة المجهولة إذا كانت شدة التفلور المتولدة عن المحلول الأخير هي ٦٨٠٪ إنفاذية

إشعاع الطاقة ΔE (تنشيط) إشعاع بطاقة ΔF (تفلور)

* إجابات المسائل المعيرة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثاني والعشرون

عمليات الفصل : مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي

Separations: Introduction to Chromatography

المجال Scope

تهدف عمليات الفصل المستخدمة في التحليل الكيميائي ، الى تجزئة او تقسيم كتلة ، أو خليط متجانس ، أو غير متجانس ، الى 'وحدات' أو المكونات ، أو حتى العناصر التي يتكون منها . ونوجد عدة طرق لاجراء عمليات الفصل . وهذه الطرق مبنية على اساس كيميائية وفيزيائية ثابتة ، يتميز بعضها بالتعقيد ، بينما يتميز البعض الآخر بالبساطة ، كما يتطلب قليلا من البدن في المال والجهد والاهتمام .

وقد تعرض مجال عمليات الفصل الى نمو سريع في السنوات الاخيرة ، لا من حيث الافكار وتطويرها فحسب ، بل من ناحية تقديم اساليب تقنية جديدة ايضا . لذلك ، فإن الكثير من المخلطات التي كان يستحيل فصلها في الماضي ، أصبحت ممكنة الفصل الآن ، وبطريقة روتينية . ومن الامثلة المعروفة ، فصل الاحماض الامينية والعناصر الارضية النادرة ، وفصل ١٠ - ١٠ ذرة من عناصر ما بعد اليورانيوم المحضرة حديثا ، والنظائر ، والسلاسل المتتالية من المركبات العضوية المتشاكلية ، وفصل المعادن من الماء ، والعديد غير ذلك .

ويمكن اعتبار عملية الفصل معالجة تحضرية ، يتم بواسطتها التخلص من مكونات العينة ، التي تتداخل عند تعيينها . كذلك ، في الحالات التي يراد تعيين كل مكون من مكونات العينة على حدة ، تستخدم عمليات الفصل لفصل هذه المكونات . ويترتب على ذلك ، أن اختيار طريقة التحليل ، يجب ان يكون على اساس كمية المكون الموجود ، لا على اساس نوع التداخلات الموجودة . والنتيجة النهائية هي ، ان عملية الفصل تعطي الطرق الكيميائية والآلية المعتادة انتفاية اضافية .

يمكن استخدام عمليات الفصل لتنقية ، او لتحليل النوعي ، او للتحليل الكمي . وتوجد طرق عديدة للفصل ؛ بعضها يستخدم منذ وقت طويل ، مثل [التحليل الوزني (الفصل السابع) ، والانتقير] ، والبعض الآخر عرف حديثا ، مثل (الفصل الكروماتوغرافيا الغازي او الحصل الكروماتوغرافيا باستخدام الطبقة الرقيقة) . والواقع انه ليس من الممكن مناقشة كل هذه الطرق في هذا الكتاب . وستعطى في هذا الفصل مقدمة في طرق الفصل والكروماتوغرافيا ، كما سيقام في الفصول الخمسة القادمة بالتفصيل العديد من طرق الفصل الاكثراهمية ، والاسرع انتشارا ، في الكيمياء التحليلية والعلوم الطبية .

Classification Of Separation Methods

تصنيف طرق الفصل

تستعمل اساليب مختلفة لتقسيم طرق الفصل ، وتشمل : التقسيم اما تبعا لاشتراكها على خطوات اتزان منفصلة ، أو خطوات لا اتزان متصلة ، أو تبعا لنوع القوة المتضمنة ، وهل هي ميكانيكية أو فيزيائية أو كيميائية بطبيعتها ، ونوع الاتزان غير المتجانس المتضمن . وكل هذه الطرق تعاني من تحديد أو آخر . ولا يمكن جمع كل طرق الفصل في قسم واحد ، بسبب تنوع الخواص التي تبني على اساسها .

يبين الجدول (٢٢ - ١) العديد من طرق الفصل ، طبقا للتسميات المتعارف عليها ، كما يحتوي الجدول على وصف مختصر لكل من هذه الطرق . وستناقش في هذا الكتاب طرق الفصل الكروماتوغرافية بثرائها (كروماتوغرافيا العمود ، وكروماتوغرافيا الغاز ، وكروماتوغرافيا الصحنات ، والتبادل الأيوني) ، وطرق الاستخلاص بالمذيبات ، وطرق قياس الوزن (الفصل السابع) .

الجدول ٢٢ - ١ : طرق الفصل Methods Of Separation

الطريقة	اساس الفصل
الترسيب	الفروق في الذوبانية
التقطير	الفروق في التطايرية
التسامي	الفروق في ضغط البخار
الاستخلاص	الفروق بين الذوبانية في مظهرين
التبلور	صفة الذوبانية عادة عند درجة حرارة اقل .
تنقية منطقتية	التبلور عادة عند درجة حرارة مرتفعة .
التعويم	الفروق في الكثافة بين مادة وسائل .
الترشيح الغشائي فائق الدقة	حجم المادة بالمقارنة لجهاز الترشيح
الديليزة (مئز غشائي)	الازموزية ، الانتشار الغشائي .
الترسيب الكهربائي	التحليل الكهربائي عند اقصاب خاملة .
الطرق الكروماتوغرافية	
كروماتوغرافيا الامتزاز بالعمود	توزيع المذاب بين المظهر وسائل والمظهر الصلب في العمود .
كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود	توزيع المذاب بين سائلين في العمود .
كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	الامتزاز او التجزئة على صحيفة مفتوحة رقيقة .
كروماتوغرافيا الورق	التجزئة على صحيفة من الورق .
كروماتوغرافيا السائل بانضغط العالي	كروماتوجرافي السائل باستخدام العمود تحت ضغط عال عند مدخلة .
كروماتوغراف التبادل الأيوني	تبادل الايونات .
الماخل الجزيئية	حجم المذاب .
النفاذ عبر اجل (الترشيح)	حجم المذاب
كروماتوغرافيا الغاز	توزيع المذاب في الحالة الغازية بين غاز وسائل او بين غاز ومظهر صلب .
الاستشراد الكهربائي المنطقي	الفصل على صحيفة في وجود تيار كهربائي .

تتميز الكروماتوغرافيا ، بين مختلف طرق الفصل ، بوضع خاص ، ذلك انه من الممكن تطبيقها على جميع انواع مشاكل الفصل في مختلف مجالات العلوم . وتتميز ايضا بنموها نموا هائلا في الربع الأخير من هذا القرن . ولجميع طرق الكروماتوغرافيا مظاهر عامة ستناقش في بقية هذا الفصل ، ثم يناقش العديد من طرق الكروماتوغرافيا الخاصة في المعصول اللاحقة .

نبذة تاريخية : مع بداية القرن العشرين ، قام عالمان ، أحدهما جيولوجي ومهندس مناجم هو دافيد داي ، والآخر متخصص في النبات والكيمياء الفيزيائية وهو ميخائيل تويست ، كل على انفراد ، بإجراء تجارب الكروماتوغرافيا الأساسية . وكان داي يعمل مبدئياً على فصل الزيت الخام على تراب القصار (وسمى الطريقة « بالانتشار الجزئي » بسبب تشابهها بعملية التقطير) ، بينما كان تويست يعمل على فصل مكونات مستخلص مذاب لاوراق النبات .

وقد كانت ابحاث تويست اكثر قربا للطرق الحالية ، كما انه هو الذي وضع الكثير من المصطلحات الحالية ، المستخدمة في كروماتوغرافيا الامتزاز . استخدم تويست عمودا يحتوي على كربونات الكالسيوم (CaCO_3) ، لفصل عينة من مستخلص لاوراق النبات ، مذاب في أثير البترول ، وذلك بإمرارها عبر العمود ، مع اضافة الاثير النقي ، حيث انفصلت الصبغات الكلوروفيلية ، وظهرت عن شكل طبقات ، ذات ألوان مختلفة ، يسهل التمييز بينها . الا انه لسوء الحظ ، لم يُستفد من تجارب تويست ، بالرغم من أنه وصفها بتفصيل واضح ، في حوالي خمسين سنة علمية ، ولم تحدث تطورات اخرى في الكروماتوجرافيا ، حتى اواخر العشرينات واولائل الثلاثينات من هذا القرن .

تقسيم الكروماتوغرافيا : يمكن تقسيم الكروماتوغرافيا الى الاقسام العامة التالية : كروماتوغرافيا الامتزاز Adsorption Chromatography ، كروماتوغرافيا التجزئة Partition Chromatography ، كروماتوغرافيا الاستبعاد Ex-clusion Chromatography ، كروماتوغرافيا التبادل الايوني Ion-Exchange Chromatography ، ولا ينبغي ان يخلط هذا التقسيم مع التقسيم المبني على العمليات المخبرية ، فعل سبيل المثال ، يمكن الفصل كروماتوغرافياً بالتجزئة باستخدام (كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography) ، او باستخدام العمود (كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود Column Chromatography) ، وكروماتوغرافيا الطور المنعكس Reversed Phase ، وكروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography) ، او على طبقة رقيقة (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin-Layer Chromatography) ، ويلاحظ ان المبدأ الاساسي لعمليات التجزئة واحد ، وإنما الاختلاف في الطريقة التي تتم بها التجزئة عملياً . نضيف الى ذلك ، انه من المهم أن نأخذ في الاعتبار نوعية المظاهر الموجودة ، فجميع عمليات الفصل الكروماتوغرافيا تتضمن طوراً متحركاً يمر على طور ثابت . لذلك ، فان المذاب يتوزع بين المظهرين والسبب الخاص لنوع التوزيع يشكل قلب النظام الكروماتوغرافيا .

كروماتوغرافيا الامتزاز وكروماتوغرافيا التجزئة : يُلخص الجدول (٢٢ - ٢) نوع مجموعات المظاهر المستعملة ويمكن وصف توزيع المادة المذابة بين الطورين كما هو مبين في الشكل (٢٢ - ١) . فالحالتان (أ) و (ب) في الشكل ٢٢ - ١ متشابهتان في ان كليهما يتضمنان تفاعلا على السطح .

الطور الثابت	الطور المتحرك	النوع
صلب	سائل ^(١)	امتزاز ، تبادل أيوني ^(٢) ، استبعاد ^(٣)
صلب	غاز	امتزاز
سائل	سائل	تجزئة
سائل	غاز	تجزئة

وهذا النوع من التفاعل (الامتزاز) هو نتيجة قوى بين ذرات المادة الصلبة على السطح وجزيئات المادة المذابة الموجودة خارج السطح ، كما يتضمن واحدا أو أكثر من مجموعات القوى التالية :

- ١ . قوى لندن (London Forces) بين جميع السطوح والجزيئات المتحركة .
 - ٢ . قوى الكروستاتية بين السطوح القطبية وابة جزيئات ممثلة ، أو بين السطوح غير القطبية والجزيئات القطبية المتحركة .
 - ٣ . قوى انتقال الشحنة بين المعطيات القوية للالكترونات ومستقبلاتها .
 - ٤ . تكون رابطة هيدروجينية .
- هذه القوى ، التي تؤدي إلى الامتزاز الطبيعي ، أضعف من تلك التي تربط المركبات المتحركة أيونياً أو تساهمياً . فالامتزاز الأيوني أو التساهمي يؤدي إلى امتزاز كيميائي وهو ليس مناسباً عندما لتطبيقات الكروماتوغرافيا مثل الامتزاز الطبيعي .



الشكل (٢٢-١) . انتقال متعكس للمذاب بين الطورين المتحرك والثابت .
ص = صلب .

(١) الامتزاز يمكن أيضاً بين الطور السائل المتحرك والطور الثابت .

(٢) طرق التبادل الأيوني والاستبعاد تناسب مع هذا النوع من حيث الوصف ، أما العملية الحقيقية فتتضمن أكثر من ذلك .

وتتصف المركبات التي تمتاز بخاصيتين هامتين هما : المساحة السطحية الكبيرة والمسامية العالية ، إلا أنه ، في بعض الحالات ، تتأثر هاتان الخاصيتان بقدرة هذه المركبات على الانتفاخ في وجود المذيب بصور الشكل (٢٢ - ١ ج ، د) عمليات التجزئة ، ففي الحالات التي نرى أن جزيئات المذاب تكون في حالة اتزان عبر الحد البيني ، الواقع بين الطور الثابت والطور المتحرك ، ويتوزع المذاب في الطور الثابت بالتجزئة ، وليس فقط عند السطح ، كما في حالة الإمتزاز . لذلك ، فإن الذوبان في الطورين ، الثابت والمتحرك ، يعتبر جزءاً هاماً في عملية التجزئة . ولو كان النظام ثابتاً ، غير متحرك ، لكافت العملية تشبه بشكل عام ، عملية الاستخلاص بالذوبان .

ونعتبر انصاف الخاصة والعامة التي تؤثر على الذاتية ، عوامل هامة في تجزئة المادة المذابة بين الطورين . وبذلك ، فإن القوى التي تتحكم في الإمتزاز هي نفسها التي يمكن أن تؤثر أيضاً على الذاتية . فعلى سبيل المثال ، الروابط الهيدروجينية ، والتفاعلات بين الجزيئات ثنائية القطبية Dipole-Dipole Interactions وعمليات انتقال الشحنة بين جزيئات المذاب وجزيئات المذيب ، جميعها تؤثر على الذاتية ، هذا ، بالإضافة إلى أننا يجب أن نأخذ في الاعتبار التفاعلات القائمة بين جزيئات المذاب مع المذاب ، والمذيب مع المذيب .

في طرق التجزئة ، يثبت الطور الثابت (Stationary Phase) في عمود أو صحيفة ، بواسطة ساند حامل ، ومن المفقود أن نتوقع أن هذا الساند قد يؤثر ، في بعض الحالات على سلوك المذاب ، وتصرف كمادة تقوم بالإمتزاز . وبالمثل ، في طرق الإمتزاز ، فإن المادة التي نغمر ، قد تحتفظ ببعض الطور المتحرك ، كطور ثابت ، وتؤدي إلى عملية فصل بالتجزئة . لذلك ، فإن عملية الكروماتوغرافيا ليست دائماً بالتجزئة وحدها ، أو بالإمتزاز وحده .

كروماتوغرافيا الاستبعاد : تشمل كروماتوغرافيا الاستبعاد العمليات الكروماتوغرافية التي يتم بواسطتها فصل مكونات العينة على أساس الحجم الجزيئي . والعديد من هذه الطرق حديث التطوير ، وفي الوقت الحاضر ، نرى أنه من السهل تقسيمها إلى قسمين : التناضح عبر الجل Gel Permeation ، والفصل بالتخييل Sieving Separations .

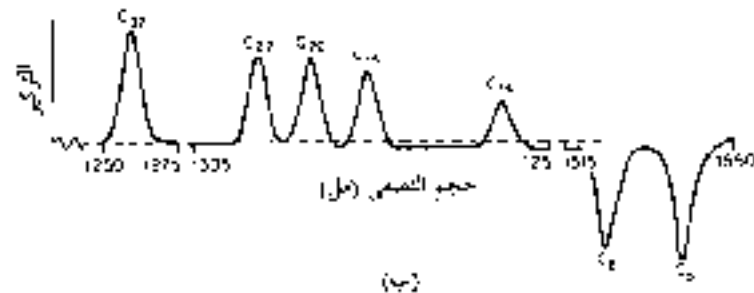
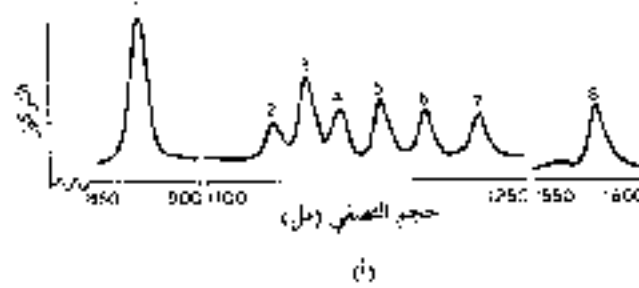
في طرق التناضح عبر الجل يتم الفصل تبعاً لحجم جزيئات المذاب ، ويمكن بواسطتها فصل مخاليط لمركبات ذات وزن جزيئي منخفض أو ذات وزن جزيئي مرتفع مثل المنعمرات . وقد استعملت هذه الطرق بنجاح كبير في فصل السكريات ، والبرولي بنيدات ، والبروتينات ، والدهون ، والأسفليتيات ، ومخاط البيوتيل ، والبرولي الثينين ، والبولي ستايرين ، ومبلمرات السليكون ، والعديد غير ذلك . كما يمكن استخدامها في تعيين الأوزان الجزيئية للمبلمرات ، ذات الأطوال المخنفة ، في الخليط ، وذلك بعد إجراء التعبير المناسب .

وتتكون السوائد الصلبة (الجلات) المستعملة من شبكات مترابطة ثلاثية الأبعاد من سلاسل البوليمر ، وهذه الجلات قادرة على الانتفاخ في مذيب معين ، مما يؤدي إلى توسعة الفراغ بين سلاسل البوليمر . ولكل جل حجم حرج معين للجزيء ، الذي يستطيع بالكاد التناضح إلى داخله ، والجزيئات الأكبر تمر دون تأخير عبر العمود ، أما الجزيئات الأصغر من الحجم الحرج فتتأثر تبعاً لحجمها .

بالإضافة إلى عوامل الحجم (الوزن الجزيئي ، وشكل الجزيء خطي أو لولبي . . الخ) ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار دور الامتصاص والتجزئة والعوامل الكهربائية ، وبين الشكل (٢٢ - ٢) العديد من غايج لعمليات الفصل .

تعتبر سليكات الألومنيوم المعدنية الطبيعية والمصنعة أكثر المواد فائدة لعمليات الفصل المنخلية ، وتعرف بالزيوليتات . ويسمى الزيوليت النموذجي ، بالمنخل الجزيئي Molecular Seive ، وصيغته الأساسية هي $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، حيث M كاتيون تكافؤه (II) ، ويحتوي هذا المنخل على فراغات ، وقنوات دائمة في تركيبه ، ويحدد حجم هذه الفراغات الصغات المنخلية للزيوليت ، بينما تحدد المساحة السطحية الكبيرة ، وتوافر M. Al. Si. O الخواص الامتصاصية للزيوليت .

كروماتوغرافيا التبادل الايوني : في هذا النوع من الكروماتوغرافيا ، من الممكن ان يحدث تبادل انعكاسي للأيونات ، بين أيونات الطور المسائل (الطور المتحرك) والمادة الصلبة غير المتداية ، التي تحتوي على مواقع أيونية (الطور الصلب) . وتكون M عادة في الزيوليت هي ايون صوديوم ، يمكن تبادله مع الكاتيونات الاخرى . وهنا ، نجد الإشارة بأن هذا أساس تيسر الماء ، حيث تشغل الزيوليتات لتبديل Na^+ بكاتيونات Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} وغيرها من الكاتيونات عديدة التكافؤ ، الموجودة في الماء العسر . ويوجد العديد من انواع مبدلات الكاتيونات والانيونات (انظر الجدول ٢٢ - ٣)



الشكل ٢٢-٢ : امثلة لكروماتوغرافيا التفاضل عبر الجل . (أ) فصل الجليسيريدات . العمود : ١٦٠ قدم $\times \frac{3}{8}$ بوصة ، معدل التدفق : ٤-٥ مل / دقيقة ، معبأ بإيثانوليستيرين ثنائي فينيل بنزين 500°A جل ، القمم ١ بوليسترين-٢ . ثلاثي اراشيدين triarachidin ٣ . ثلاثي ستيارين tristearin ٤ . ثلاثي بالميتين tripalminin ٥ . ثلاثي ميرستين trimyristin ٦ . ثلاثي لورين trilaurin ٧ . ثلاثي كابرين tricaprin ٨ . أورثوثنائي كلورو بنزين O-dichlorobenzene (ب) فصل هيدروكربونات . ظروف العمود كما هي في (أ) . القمم المنعكسة موحدة بسبب ان التعرف على القمم بواسطة معامل الانكسار .

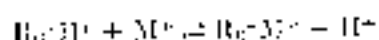
(مأخوذة عن :

J. J. Kirkland, ed.: "Modern Practice of Liquid Chromatography. Wiley-Interscience, New York, 1971.)

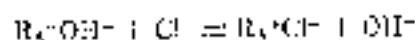
مواد غير عضوية	مواد عضوية
مبدلات الكاتيون	
طبيعية :	طبيعية :
زيوليتات ، طعل	أخشاب الصخري نصف المتفحم ، الفحم البني الداكن
مصنعة :	مطورة :
MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃	أخشاب او فحم مسلقن Sulfonated
	مصنعة :
	راتنجات بوليمرية القالب تحتوي على مواقع حامضية للتبادل .
مبدلات الأنيون	
طبيعية :	مصنعة :
دولوميت	راتنجات بوليمرية القالب تحتوي على مواقع قاعدية للتبادل .
مصنعة :	
سليكات المعادن الثقيلة .	

وبشكل عام ، يمكن وصف الطور الصلب بأنه طبقة بوليمرية ، أو شبكة متبلورة ، أو مادة طبيعية مطورة ، تحتوي على مجموعات أيونية ثابتة ، وإيونات مقابلة متحركة ، ذات شحنة مضادة . وهذه الأطوار الصلبة هي أيونات التبادل ، الموجودة بكميات متكافئة ، وتكون منفذة وغير قابلة للدوران ، وتعمل إلى إظهار انتقائية واضحة تماماً تجاه أحد الأيونات على الآخر . وتقوم المبدلات الكاتيونية بتبادل الكاتيونات بينما المبدلات الأنيونية تبدل الأنيونات .

(١ - ٢٢)



(٢ - ٢٢)

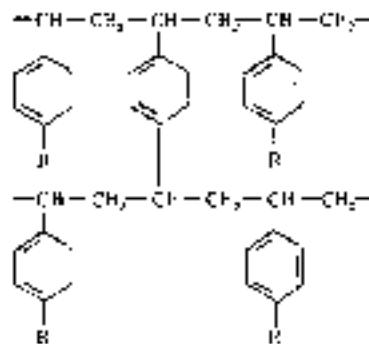


حيث R_2 و R هما مبدلات الكاتيون والانيون المحتوية على مواقع سالبة وموجبة على التوالي .

وقد بدأ ادخال مفهوم التبادل الأيوني في عام ١٨٥٠ ، حيث وصف تبادل الأيونات في التربة لأول مرة . إلا أنه ، بالنسبة للكيمياء التحليلية ، لم يبدأ الاهتمام بالتبادل الأيوني حتى عام ١٩٣٥ ، حين تم لأول مرة تصنيع مجموعة من

المبدلات الايونية البوليمرية القادرة على تبادل الايونات . وكانت هذه المبدلات تتميز بالقدرة العالية على التبادل ، والقابلية للاختراق بسهولة بواسطة المذيبات ، والثبات واعطاء نتائج متطابقة .

وتبنى اكثر انواع المبدلات الايونية استعمالا على بنية من مبلمر مشترك للبولىستيرين وثنائي فينيل بترين ، حيث يعمل ثنائي فينيل بترين كعامل للربط التشابكي ، يضيف الى المبلمر قوة ، يربط السلاسل بعضها ببعض في مواقع مختلفة . ويتركب الراتنج النموذجي للكاتيون والانيون كما يلي



حيث R هي SO_3^-H^+ او $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ فللمبلمر المحتوى على SO_3H^+ هو مبدل كاتيوني حامضي قوي بينما الراتنج الامين الرباعي $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ هو مبدل انيوني قاعدي قوي ، وكلاهما انكثروبيت قوى عديم الذوبان ، (مثين ١٠٠٪) ، ويمكن تمثيل التبادل بالمعادلات :



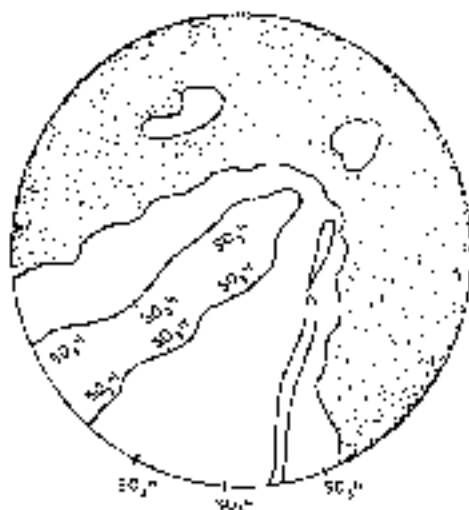
وترمز Res الى قالب الراتنج .

ومؤثر الربط التشابكي على خاصيتين هامتين للمبدل الايوني هما : القوة والانتفاخ . فكلما قل هذا الربط يزداد انتفاخ طبقة التبادل الايوني ويتبع ذلك زيادة في ميل سلاسل المبلمر الى التفتت .

وتتركز معظم مواقع التبادل في طبقة التبادل الايوني (انظر الشكل ٢٢ - ٣) ، ولكي يتمكن المذيب من الوصول الى هذه المواقع الداخلية فان المبدل يجب ان ينتفخ . وعموماً ، يستعمل ٨ - ١٢ ٪ ربط تشابكي في الراتنجات التجارية .

ويمكن ادخال انواع اخرى من المجموعات على قالب المبلمر (الجدول ٢٢ - ٤) ، ولا يناسب قالب بوليمر البولىستيرين - ثنائي فينيل بترين بعض هذه المجموعات . ويلاحظ ان جميع مبدلات الكاتيون في الجدول (٢٢ - ٤) هي مبدلات ايونية حامضية ضعيفة ، فيما عدا مبدل حامض السلفونيك . لذلك ، فان هذه المبدلات تنفك فقط على مدى محدود للرقم الهيدروجيني pH ، فمثلا مبدل حامض الكرسوكسيليك ، يستفاد منه كمبدل ايوني فقط ، عند رقم

هيدروجيني اعنى من ٤ - وبالمثل ، فان جميع المبدلات الايونية القاعدية الضعيفة (فيها عدا $R_4N^+OH^-$ في الجدول ٢٢ - ٤) ، لا يمكن استعمالها كمبدلات ايونية في محلول قاعدي ، بسبب التشكك غير الكامل . كذلك ، يمكن ادخال مجموعات كلالية (Chelating) ، ومجموعات تأكسد واختزال ، على قالب الجبلر .



الشكل (٢٢-٣) : مبدل كاتيوني نموذجي يمثل المواقع الداخلية والخارجية للتبادل .

الجدول ٢٢ - ٤ المجموعات الوظيفية الشائعة على المبدلات الأيونية

الكاتيون	الأنيون
$-SO_3^-$	$\cdot NH_2$
$-CO_2H$	$-NHR$
$-OH$	$-NR_2$
$\cdot SH$	$-NR_3^+$
$-PO_3H_2$	

General Concepts

مفاهيم عامة

يوجد العديد من التشابهات بين الطرق وظروف العمل والمفاهيم الاساسية في طرق الكروماتوغرافيا ، وسنناقش في هذا الجزء هذه الصفات العامة .

قد يكون الهدف الاجمالي للكروماتوغرافيا هو العمل كأداة لفصل مخاليط من حزيئات ، سواء اكانت معروفة أم مجهولة التركيب . ويتم ذلك ، بامرار الطور المتحرك المحتوي عن الخليط ، على مظهر صلب ، كبير الحجم ، وذوي

مساحة سطحية كبيرة . وإذا كانت الظروف المختارة مناسبة ، فإن الفصل يتم في الطورين ، بسبب الفروق في استبقاء Retention الأنواع المختلفة من الجزيئات في الخليط ، في أحد الطورين .

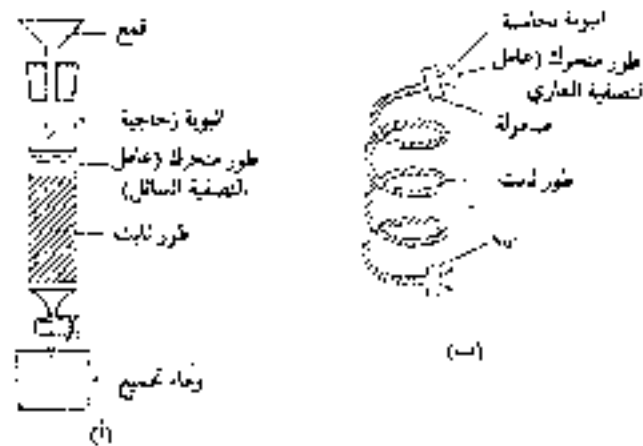
وتتضمن التحربة الأساسية إعداد الطور الثابت ، ثم إدخال العينة وإمرارها على الطور الصلب ، وفي النهاية جمع المكونات ، كل على حدة ، لأغراض التحليل النوعي ، والتحليل الكمي . وتسمى طريقة الفصل باستخدام أنطور الثابت معاً في أنبوبة كروماتوغرافيا العمود . أما الأنظمة التي تستعمل طبقة رقيقة مسطحة ، مثل الورق أو الطبقات الرقيقة فتسمى «بأساليب الصحائف» . وتعرف المادة الموجودة في الطور الثابت في كروماتوغرافيا الامتزاز بالمادة المازة Adsorbent . بينما تسمى المادة الصلبة الخاملة التي تستعمل لاستبقاء طبقة رقيقة من السائل في كروماتوغرافيا التجزئة «بأسانده Support» . وتعرف عملية مرور أنطور المتحرك على المادة المازة أو على أسانده بعملية تظهر ، تقوم أثناءها مكونات العينة بفصل نفسها في طبقات أو أشرطة . وعملية التظهر هي عملية نصفية تتبعية ، أو فصل بالتصفي Elution . ويكون أنطور المتحرك هو عامل الفصل Eluting agent . أخيراً ، يكشف عن الطبقات المنفصلة أو يتم رؤيتها . ويبين الكروماتوغرام كل هذه العملية كاملة ، ويمكن وصفه بأنه تخطيط للعلاقة بين تركيز مكونات العينة وزمن الفصل Elution time . أو حجم الفصل Elution volume (زمن الاستبقاء أو حجم الاستبقاء) .

قلب الكروماتوغرافيا : يمكن تصور ما يحدث في عمليات الكروماتوغرافيا بسهولة بالنظر إلى كروماتوغرافيا العمود ، ومن الطبيعي أن المبدأ نفسه ينطبق على أساليب الصحائف كذلك .

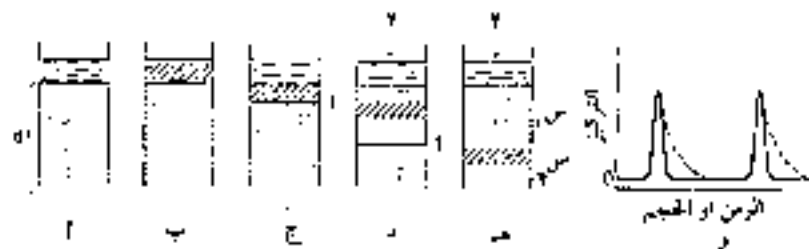
في كروماتوغرافيا العمود ، يوضع أنطور الثابت على شكل سائل طيني Slurry في أنبوبة اسطوانية ، سدودة عند القاع ، بقطعة من صوف الزجاج ، أو بقرص مسامي خامل . تذاب العينة في أقل حجم من المذيب ثم توضع في العمود وتمر عليه بالأنطور السائل المتحرك .

(ويلاحظ أنه في حالة كروماتوغرافيا الغاز يعبأ العمود بالأنطور الثابت جافاً) . ويبين الشكل (٥-٢٢) نموذجين للعمودين . فإذا كانت الظروف مناسبة للفصل ، فإن كلا من المواد المتأينة في الخليط يظهر عند قاع العمود ، مقترناً بحجم استبقاء معين ، أو زمن استبقاء معين .

ويبين الشكل (٥-٢٢) نتائج الحوادث منذ دخول العينة حتى خروجها من العمود ، بدلالة الزمن ، وذلك حسب الترتيب التالي : (أ) يحضر العمود . (ب) نفث عينة من الخليط (س) إلى العمود . (ج) تمر العينة في العمود وتمرور عامل التصفية عليها يبدأ فصل العينة س . (د) وباستمرار مرور عامل التصفية يتم الفصل الكامل للعينة س . (هـ) وإذا حلل الفيض الخارج من العمود نحصل على الكروماتوغرام في (و) . ويظهر هذا الكروماتوغرام ، في معظم الأحيان ، على شكل منحنى محدد جاكوبي الشكل (الشكل المبين بالخط المستمر في الشكل (٥-٢٢) أو مع بعض التذليل (الخط المنقطع) ، ويفضل الكروماتوغرام الجاكوبي الشكل :



الشكل ٢٢-٤ : تصاميم نموذجية للأعمدة. (أ) كروماتوجرافيا السائل بالعمود + (ب) كروماتوجرافيا الغاز.



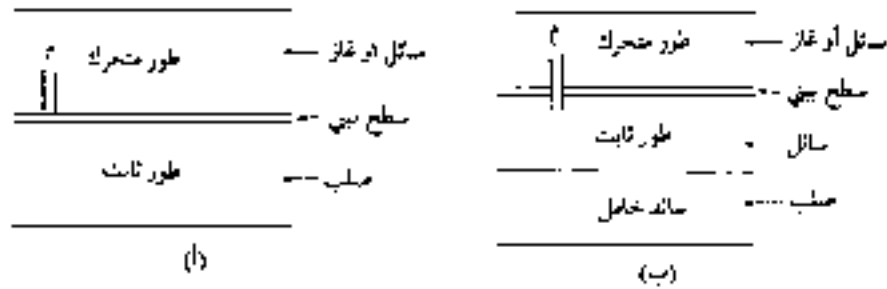
الشكل ٢٢-٥ : خطوات فصل خليط من مادتين. (١) جبهة مذيب العينة ، (٢) إضافة عامل التصفية.

كلا المواد المذابة س١ ، س٢ يعبران نفس الطول في العمود (ل) إلا أن السرعة (ع) التي يعبران بها هي :

$$ع_1 = \frac{L}{t_{R1}} \quad و \quad ع_2 = \frac{L}{t_{R2}} \quad و \quad ع_3 = \frac{L}{t_{R3}}$$

حيث أن زمن الظهور ، بحيث أن $ع_1 > ع_2$. وبشكل عام ، إذا كان هناك أي فارق بين $ع_1$ و $ع_2$ فإن فصل المادتين ممكن .

وفي أثناء عملية الفصل ، يشترك المذاب في عملية انتقال كتلة Mass transfer بين كلا الطورين ، وحيث أن النظام ديناميكي فإنه من غير الممكن دائماً للنظام أن يكون عند نقطة اتزان مضبوطة تماماً ، خلال العمود كله . إلا أنه بضبط الظروف العملية ، فإن التجربة الكروماتوغرافية يمكن أن تجري في ظروف قريبة من الاتزان ، بقدر الإمكان . وبين الشكل (٢٢-٦) البوعين من الانتقال الذين يمكن أن يحدثا بين الطورين . ففي (أ) يحدث انتقال بالامتزاز (كذلك بالتبادل الأيوني والاستبعاد) بين سائل أو غاز وطور صلب كما هو مبين ، بينما (ب) تبين انتقال كتلة بالتجزئة بين غاز أو طور سائل وطور سائل . وكما ذكر سابقاً ، فإن العوامل التي تؤثر في فروق انتقال الكتلة هي : الرابطة الهيدروجينية ، والتبادل الأيوني ، والتأثيرية ، والعديد من أنواع القوى القطبية والتفاعلات .



الشكل ٢٢ - ٦ : انتقال كتلة المذاب بين طورين ، (أ) المذاب يشتري في الامتزاز ؛ (ب) المذاب يشتري في التجزئة م = مذاب

التظهر الكروماتوغرافيا : يمكن التظهر الكروماتوغرافيا بواسطة اربعة طرق مختلفة :

الفصل بالتصفي او التصفية المتتابعة Elution

والتصفية المتتابعة المتدرجة Gradient Elution

والتحليل الامامي (الجهي) Frontal Analysis

والاحلال Displacement

وبالرغم من انه من الممكن نظريا تطبيق كل من هذه الطرق على جميع الاساليب التقنية للكروماتوغرافيا ، الا انه من الناحية العملية تطبق فقط الاساليب المفيدة والتي تقدم مزايا واضحة في اي اسنوب تقني . لذلك ، وبشكل عام ، فان الفصل بالتصفي اكثر استعمالا من الطرق الاخرى .

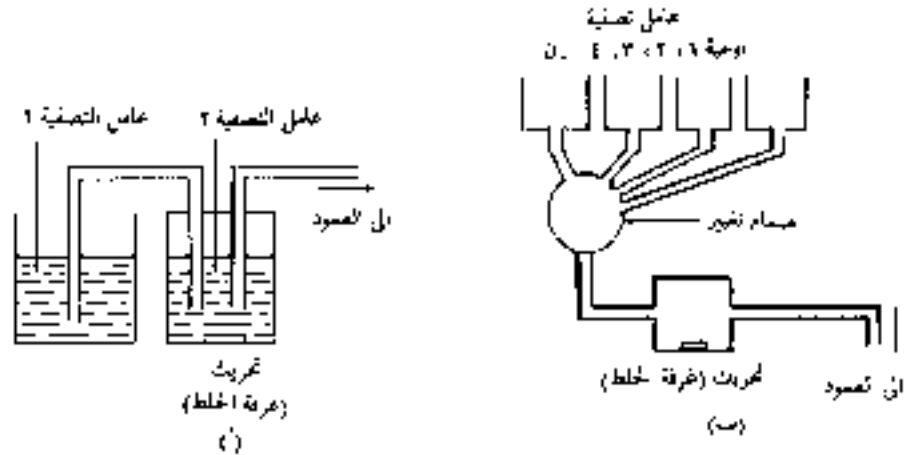
الفصل بالتصفي : في هذه الطريقة ، تضاف العينة المذابة في حجم صغير جدا من المذيب الى عمود الكروماتوغرافيا ، وبالتالي يمرر الخليط الفاصل ، خلال العمود ، مما يتسبب في عبور المواد المذابة بسرعات مختلفة . ويكون الفصل في حالة الامتزاز ، بسبب الفروق في ميل المواد المذابة المختلفة للامتزاز . اما في حالة التجزئة ، فيتم الفصل بسبب الفرق في قدرة المواد المذابة على توزيع نفسها . وهذه الطريقة للتظهر متعددة الاستعمال ، وتستخدم في جميع الوسائل التقنية للكروماتوغرافيا .

التصفية المتتابعة المتدرجة : تتميز هذه الطريقة بتغير مقصود في ظروفها ، حيث تبدأ التجربة الكروماتوغرافية تحت ظروف فصل تنابعي سيئة ، ثم تنغير الى ظروف ممتازة بالتدريج .

وتوجد طريقتان عمليتان لتغير قوة الفصل بالتصفي ، كما هو مبين في الشكل (٧-٢٢) .

فهي (أ) ، وهي ابسط الطريقتين ، يخلط عامل التصفية في وعاء خلط ويتم التحكم في قوة تصفيته المتتابعة بواسطة توزيع مكونات التصفية Eluting Components في غرفة الخلط . اما الطريقة الاخرى المبينة بالشكل (٧-٢٢) فهي تستخدم صمام تبديل اتوماتيكي للتحكم في التدرج في تركيب المحلول وهذه اكثر تعقيدا من الطريقة الاولى .

طبيعة غرفة الخلط والمعدلات التي يتم بها خلط مكونات التصفية المتتابعة تحدان ما اذا كان التغير في التدرج خطياً او أسياً . وبشكل عام ، كلما ازداد تشابه السنوك الكروماتوغرافي لمكونات الخليط كلما وجب ان يكون التدرج تدريجيا اكثر حتى يتم الفصل . ويتضمن التدرج عادة تغيرا في الرقم الهيدروجيني او في تركيب المحلول ، او في التركيز الايوني .



الشكل ٢٢ - ٧ : تصفيحتان لتحضير متدرج .

ويستعمل التدرج لتحويل الطبقات الذائبة إلى طبقات جاسية الشكل محددة المعالم وتفصل المواد وثيقة الصلة عن بعضها البعض كما يمكن استعمال التدرج في درجة الحرارة للنظهير .

التحليل الامامي : تتميز طريقة النظهير هذه بالامرار المستمر لمحلول العينة خلال العمود . وفي أثناء مرور العينة تتجمع المواد المذابة المختلفة في ترتيب تناهجي . فمثلا ، في حالة الامتزاز يتركز المذاب الاقل امتزازا ، في المقدمة ، بينما المذاب الاكثر امتزازا في المؤخرة . وحيث ان العينة تمر باستمرار في العمود فإن المكون الاول فقط هو الذي يمكن الحصول عليه خاليا من المكونات الاخرى .

لذلك ، يستخدم التحليل الامامي لتنقية المذاب الاقل استبقاء . كما ان اعادة الدوران (اعادة تمرير المحلول) Recycling في العادة جزء من الطريقة . لهذه الاسباب ، تستعمل هذه الوسيلة تقنية للنظهير عادة في وحدة صناعية تجريبية وفي عمليات تجارية اكثر في تطبيقات تحليلية .

الاحلال : وفي هذه الطريقة تضاف العينة إلى العمود ، وفيها بعد ، يمرر عامل الاحلال خلال العمود . وعامل الاحلال الجيد هو المفضل استبقاؤه بواسطة العمود ، فبينما يستمر سريان عامل الاحلال ، تزداد طبقة الاستبقاء retention zone دافعة جميع المواد المذابة الاخرى أمام عامل الاحلال . وهذا يؤدي إلى ان المواد المذابة تنظم نفسها في تتابع استبقائي بحيث تكون المواد الاقل استبقاء في المقدمة . واخيرا ، تظهر المواد المذابة من العمود بهذا التركيب متبوعة بعامل الاحلال . ومن الصعب الحصول على فصل كامل لمذاب عن الاخر لان حافة الذيل Tailing edge لطبقة تتداخل مع حافة مقدمة الطبقة التالية . والميزة الرئيسية لهذه الطريقة انه يمكن استعمال كميات كبيرة من العينة بينما عيبها الرئيسي ان النظام الكروماتوغرافي يكون مشغولا تماما في شكل عامل الاحلال بعد انتهاء عملية الفصل . ولهذه الاسباب تستعمل التصفية الشاغرة بالاحلال اساسا لتقنية اكثر منها لعمليات الفصل الكمي

التحليل الكمي : تستعمل وسيلتان تقنيتان لتحسين المكونات التي يتم فصلها كروماتوغرافيا . ففي الاولى ، يجمع كل من المكونات في وعاء منفصل ثم يعين بواسطة طريقة كيميائية او آلية مناسبة . اما الطريقة الثانية فتعتمد على ان المساحة تحت القمة الكروماتوغرافية تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز المكون الموجود في هذه القمة . وفيما يلي وصف مختصر لطرق تعيين

المساحة والتي تنطبق على جميع طرق كروموتوغرافيا العمود كما أننا سنناقش تطبيقها على طرق الصحائف في الفصل الخامس والعشرين .

توجد طرق عديدة لتحديد مساحة القمة وربطها بالتركيز . وهذه الطرق هي : ارتفاع القمة ، والتشتيت ، وقياس المساحة ، وقطع القمة ثم وزنها ، والتكامل انقراضي والتكامل الإلكتروني .

وجميع هذه الطرق تتطلب ادخال العينة بطريقة صحيحة ، وظروف اتزان كروموتوغرافيا مناسبة في العمود ومعدل سريان للطور السائل يمكن الاعادة ، واستجابة سريعة فعالة للكاشف يمكن الاعتماد عليها ، ومسجل دقيق وحساس .

ويمجرد تعيين المساحات يمكن اعداد منحنيات التعبير حيث ترسم العلاقة بين سلسلة من مساحات ناتجة عن محاليل قياسية ، وتركيزات هذه المحاليل . ثم نعين مساحة القمة الناتجة عن المجهول تحت نفس الظروف الكروموتوغرافية ومن منحنى التعبير يتم تعيين تركيز هذا المجهول . ويمكن استخدام طريقة القياسي الداخلي ... وبشكل عام ، تستخدم هذه الطريقة بشكل روتيني في كروموتوغرافيا الغاز (الفصل الرابع والعشرون) .

ارتفاع القمة : يعين ارتفاع القمة بقياس المسافة من خط القاعدة الى أعلى القمة كما هو مبين بالشكل (٨-٢٢) ، والحصول على افضل النتائج يجب ان تكون القمة محددة المعالم وحلوسية الشكل ومفصولة تماما عن القمم الاخرى عندئذ ، يمكن اعتبار القمة كمثلث ويكون الارتفاع متناسبا مع المساحة التي تتناسب بدورها مع التركيز . ونعتبر طريقة تعيين ارتفاع القمة اسرع الطرق وبشكل عام اسهلها .

اذا كانت القمم غير منفصلة تماما يحدد خط القاعدة كما هو مبين بالشكل (٨-٢٢) ، والواقع ان انحراف خط القاعدة يمكن ان يضيق خطأ اساسيا ، كذلك فان صغر المدى الخطي لمنحنى التعبير المبني على قياس ارتفاع القمة مقابل التركيز تحديدًا اخر هذه الطريقة .

التشتيت : تعتمد هذه الطريقة على ان القمم الكروموتوغرافية هي تقريبا مثلثات ، كما هو مبين في الشكل (٢٢ - ٨ ب و ج) . ففي (ب) نحسب المساحة بضرب ارتفاع القمة في اتساعها عند منتصف ارتفاعها . ونستعمل الاتساع W_1 عند منتصف الارتفاع لحذف الاخطاء الناتجة عن التذبذب او العوامل الاخرى التي تؤدي الى توسيع قاعدة القمة . وفي (ج) يستخدم الاتساع عند قاعدة القمة ونحسب المساحة بواسطة المعادلة WH % . وهذه الطريقة الثانية تعاني من اخطاء ناتجة عن اتساع القاعدة وصعوبة رسم مناسبات القمة اللازمة لتعريف القاعدة وذلك بالإضافة الى تحديثات الطريقة الأولى ، وبسبب هذه العيوب تفضل الطريقة الأولى على الطريقة الثانية ، ولو أن كلا منها سريعة وسهلة نسبيا . وبشكل عام ، فان طرق التثليث تتطلب ان تكون النسبة بين القمة والقاعدة (او نصف الارتفاع) كنسبة ٥ الى ١٠ على الأقل .

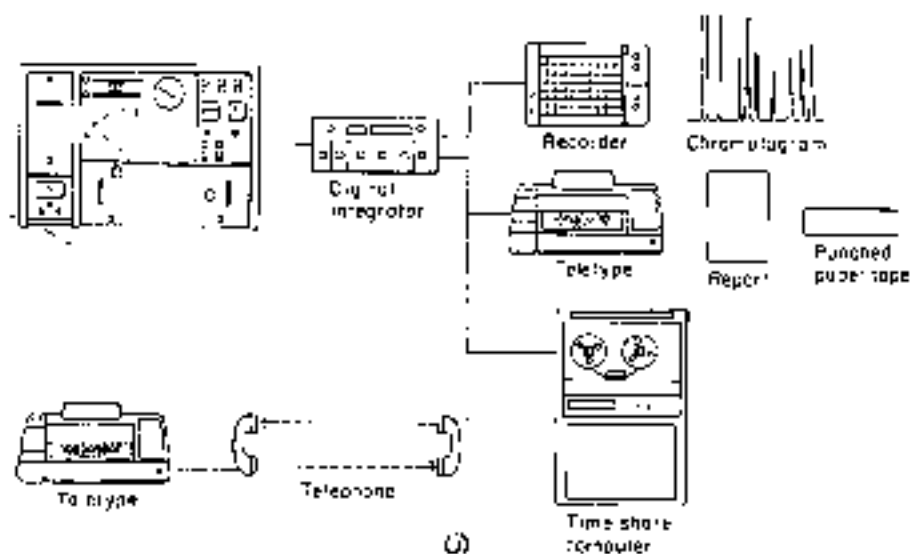
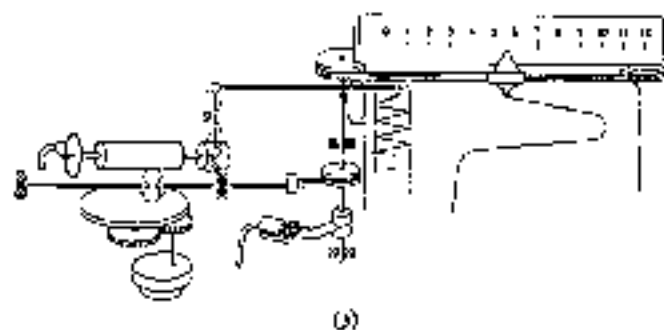
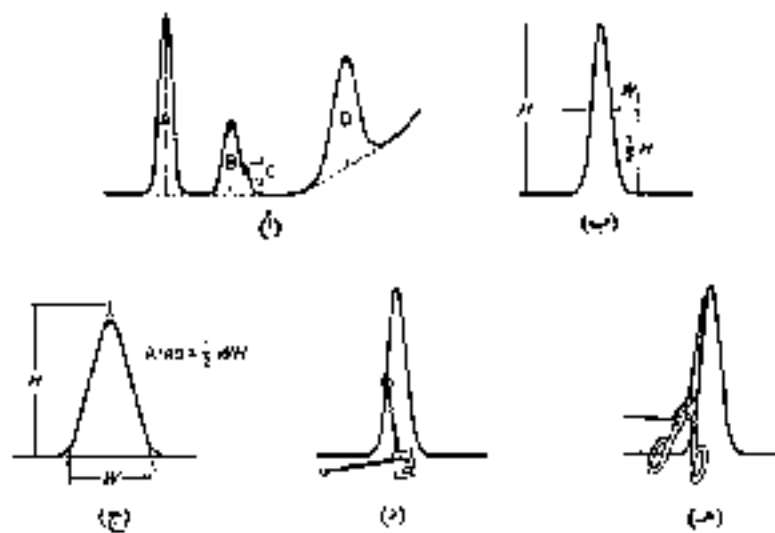
قياس المساحة : يستعمل الجهاز الميكانيكي (البلاتيمتر) لتتبع محيط القمة والنتيجة هي تكامل للقمة مع المساحة المسجلة مباشرة على قرص مدرج dial . ويصور الشكل (٨-٢٢) هذا الجهاز واستخدامه .

ويعتبر استخدام البلاتيمتر عملاً ويتطلب مهارة وصبراً ممن يعمل عليه . ويختلف عن طريقة التثليث في انه يقيس المساحة الحقيقية للقمة ، وبالتالي فإن القسم اللاجواسية يمكن التعامل معها بدقة اكبر منها في حالة استعمال طريقة التثليث .

القطع والوزن : تقطع القمة وتوزن عن ميزان حساس كما هو مبين بالشكل ٨-٢٢ هـ . فلاحذاً منحنى التغير تقطع ورقة القمة الخاصة بكل محلول قياس وتوزن ثم ترسم بياناً العلاقة بين هذا الاوزان وتركيز المحاليل القياسية . وتفصل هذه الطريقة على طريقة التثليث اذا كانت القسم لاجواسية لان اوراق القمة يكاملها يتم وزنها . الا انها تستغرق وقتاً اطول من طريقة التثليث . كذلك ، فان دقة هذه الطريقة تعتمد كثيراً على نوعية ومدى نحاس ورق المسجل . ولما كانت عملية قطع القسم تخرب الكروماتوغرام . لذا يجب تصويره اولاً ثم قطع الكروماتوغرام الاصيل او صورته .

التكامل القرصي والتكامل الالكتروني : آلة التكامل القرصية هي جهاز ميكانيكي يقوم اوتوماتيكياً بنفس العمل الذي يقوم به جهاز قياس المساحة يدوياً . يجهز المسجل بآلة تكامل قرصي مُسَبَّرَ قلياً آخر ، وبذلك بعض تسجيل دائم للتكامل مع الكروماتوغرام .

اما التكامل الالكتروني فيوجد منه نوعان هما : آلات تكامل زمنية - رقمية حقيقية وآلات حاسبة رقمية . ويتميز كلاهما بالدقة والغاء الحاجة الى المسجلات بكل ما يتبعها من قيود . وانه من غير الممكن في هذا الكتاب الدخول في تفاصيل آلات التكامل الالكترونية ، اما عملها فصورة عامة تقوم بتحويل الاشارة الكروماتوغرافية الى شكل عددي . وفي وجود نقية الحاسب الالكتروني الحديثة يمكن التعامل مع مساحة القمة بالاضافة الى الحسابات الاخرى وتفسيراتها . ويبين الشكل (٢٢ - ٨ و ، ز) التكامل القرصي والتكامل الالكتروني .



- الشكل ٨-٢٢ : طرق قياس مساحة القمة في الكروماتوجرافيا .
- (أ) قياس ارتفاع القمة ، (ب) الارتفاع $\times$ الاتساع عند منتصف الارتفاع .
- (ج) التثليث ، (د) رسم استثنائي ، (هـ) طريقة القطع والوزن .
- (و) قرص ومجمل
- (ز) نظام مجمل كروماتوجرافيا - مشارك الوقت

صحة القياس - الدقة : Accuracy-Precision يصعب التعميم فيما يتعلق بمدى صحة قياس ودقة طرق تعيين المساحة ، لان العامل المحدد لذلك في عملية انفصال الكروماتوغرافيا ، قد يكون في العملية الكروماتوغرافية نفسها ، وفي التحكم في العوامل الآلية . وفي الظروف المثالية ، تكون صحة القياس والدقة لطريقة تعيين المساحة وطريقة التثبيت (المساحة = $WH/2$) هما الاضعف ، بينما تكون صحة القياس والدقة باستعمال التكامل القرصي والآنكسروني هما الافضل . وتعطى طريقة التثبيت باستخدام حاصل الضرب (ارتفاع القمة $\times$ اتساعها عند منتصف الارتفاع) ، وطريقة قياس ارتفاع القمة ، وطريقة القطع والوزن نتائج متوسطة في صحة القياس والدقة مع اعتبار الطريقة الاخيرة افضل الثلاثة .

بعض المفاهيم الاساسية Some fundamental Concepts

قيمة التوزيع DISTRIBUTION VALUE ان احد المفاهيم الاساسية ، ذات المغزى العملي الكبير ، هو العلاقة التي نصف كمية المذاب المستبقى بواسطة احد الاطوار بالنسبة للطور الاخرى ، ويمكن التعبير عن هذه العلاقة ، بشكلها العام ، كمعامل توزيع K :

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad (٦-٢٣)$$

حيث C_1 و C_2 هما تركيز المذاب في الطور ١ و الطور ٢ على التوالي . ويمكن تطوير هذه العلاقة لاية وسيلة كروماتوغرافيا معينة . وتعتمد قيمة K على درجة الحرارة والضغط ولا تعتمد على التركيز ، الا انه من الناحية العملية فان عدم اعتماد K على التركيز يكون فقط على مدى محدود للتركيز .

وفي طرق التجزئة ، فان معامل التوزيع يسمى معامل التجزئة (وهذا ينطبق ايضا على طرق الاستخلاص بالمذاب Solvent extraction) . كذلك تكون C_1 هي تركيز المذاب في الطور الثابت C_2 و C_2 هي تركيز المذاب في الطور المتحرك C_m ، او

$$\frac{C_s}{C_m} = K_p \quad (٧-٢٢)$$

فكلما زادت قيمة K_p يزداد الاحتفاظ بالمذاب في الطور الثابت .

اما المعامل الذي يصف الامتزاز ، فيعرف مثل معامل التجزئة الا ان C_1 في حالة الامتزاز تمثل كمية المذاب الممتز بواسطة الطور الثابت و C_m هي كمية المذاب في الطور المتحرك حيث يجب التعبير عن كليهما بنفس الوحدات لذلك ، فان القيمة العالية تعادل امتزاز تدن على احتفاظ اكبر بالمذاب .

وفي التبادل الايوني ، فان معامل التوزيع يتطور ليأخذ في الحساب حجم المحلول ووزن الراتنج لذلك :

$$\frac{\text{Amount of ion on resin per gram of resin}}{\text{Amount of ion in solution per milliliter of solution}} = K_D$$

$$\frac{\text{كمية الايون على الراتنج الموجود في ١ حجم من الراتنج}}{\text{كمية الايون في المحلول لكل مليلتر من المحلول}} = K_D \quad (٨-٢٢)$$

ويشار إليها على أنها معامل توزيع الفئة batch distribution coefficient

وفي طرق الصحائف ، سواء كانت بالإنجزة أو الامتزاز ، فإن استبقاء المواد المذابة يُعبر عنه بارتخاها بالنسبة لارتخال عامل التصعية الانتاجية . ويرمز هذه النسبة بالرموز R_D, R_L حيث R_L ترمز للسريان الخطي في اتجاه واحد و R_D للسريان الخطي في اتجاه نصف قطري . ويعرف كلاهما كما يلي :

$$\frac{\text{Distance traveled by solute}}{\text{distance traveled by mobile phase}} = (R_D) \text{ or } R_L$$

$$\frac{\text{المسافة التي يقطعها المذاب}}{\text{المسافة التي يقطعها الطور السائل}} = (R_D) \text{ or } R_L$$

وكما زادت قيمة R_L يقل استبقاء المذاب .

وتختلف قيم R باختلاف نوع الارتخال ، والمادة المذابة ، والمذيب . وتعتبر تأثيرات التركيز ثانوية في عمليات الإنجزة بينما تقل قيمة R عادة مع انخفاض تركيز المذاب في حالة الامتزاز . بالإضافة الى ذلك ، يجب التحكم في ظروف التجربة مثل : المذيب والمادة المذابة والمسامية ، وتركيز المذاب ، ودرجة الحرارة وذلك للحصول على قيم R من الممكن تكرارها .

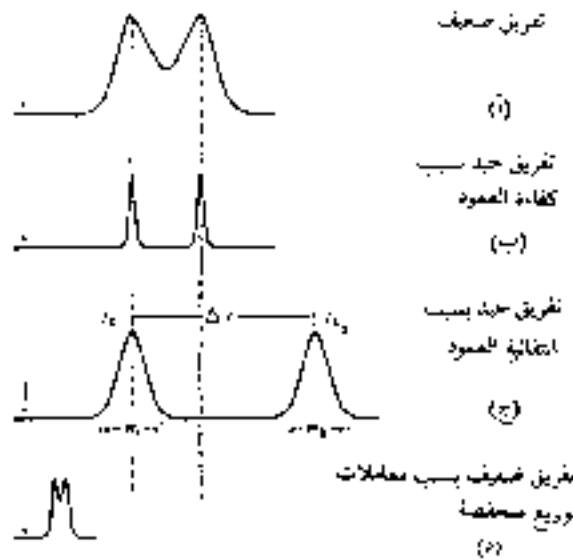
التفريق : عاملان أساسيان يحددان مدى فعالية الفصل ، المسافة بين مراكز الطبقات أثناء ارتخاها ومدى اندماج كل من هذه الطبقات . فكلما ازدادت المسافة بين مراكز الطبقات تزداد درجة فصلها ومقياس هذا الفرق يسمى بالتفريق Resolution . وتقبل الطبقات أثناء ارتخاها الى أن تنتشر وتسمح ، وبالرغم من أن مراكز انطبقات تكون منفصلة تماماً إلا أنه من الممكن أن يحدث تداخل فيها بينها . ويصور الشكل (٩-٢٢) ذلك ، حيث حجوز القمم تبقى بنفس القيمة . وبالمرور من أ الى ج يحدث اتساع في الطبقات مما يؤدي الى تداخلها وتوابعاً اعلى القسم تبقى منفصلة بنفس المسافة .



الشكل ٩-٢٢. تأثير تعرض الطبقة . يجب افتراض أن المساحات تحت القمم لكل مكون متساوية .

وبشكل عام ، يمكن أن يبين أن التفريق يتأثر بمعامل توزيع المكون في الخليط الذي يحتوي على مكونين ، وإنتقائية المكون الثاني ، وبعدد الصفائح النظرية للمكون الثاني . فكلما زاد كل من العوامل المذكورة يزداد تفريق المكونين .

وبين الشكل ٢٢-١٠ كيف يمكن تحسين التفريق بأجراء تغييرات في تجربة العمود . ففي المنحنى (أ) التفريق الموجود ضعيف ، وفي المنحنى (ب) تحسين التفريق نتيجة لزيادة كفاءة العمود التي يمثلها عدد الصفائح النظرية ، وقد نتج هذا التحسين عن تغيير في معالم Parameters العمود مثل معدل السريان ، وحجم الجسيمات Particle size ، وقطر العمود ، ودرجة حرارة العمود . اما في المنحنى (ج) ، فقد ازداد التفريق بتحسين الانتقائية أي باختيار طور ثابت وطور متحرك افضل . وإذا كانت ظروف التجربة تؤدي الى معامل توزيع صغير ، تكون الانتقائية صغيرة ايضا والنتيجة الحصول على تفريق ضعيف . وهذا واضح في المنحنى (د) .



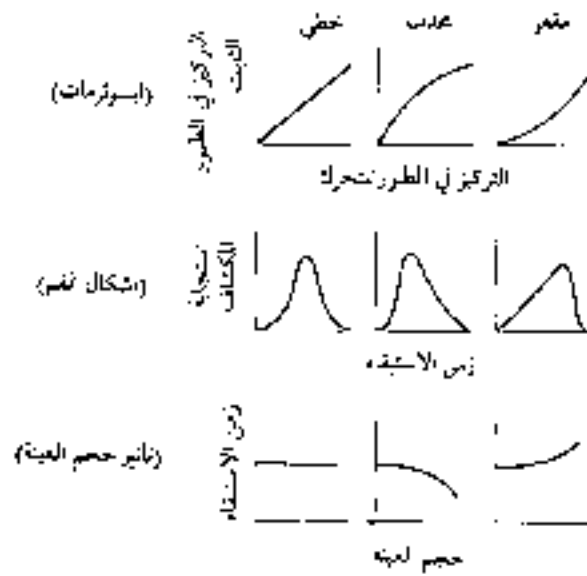
الشكل ٢٢-١٠ : تغييرات في التفريق بسبب التغيرات في كفاءة وانتقائية العمود ومعاملات التوزيع

ويمكن حساب التفريق من المعاداة التالية . (انظر الشكل ٢٢-١٠ ج)

$$\frac{\Delta t \times 2}{t_{R1} - t_{R2}} = \frac{t_{R1} - t_{R2}}{t_{R1} - t_{R2}} = R$$

حيث t_R هي زمن استبقاء المركب ١ والمركب ٢ و W هي اتساع قاعدة القمة بوحدات الزمن للقمة ١ والقمة ٢ . وإذا استخدم حجم الاستبقاء بدلا من الاستبقاء . فانه يجب التعبير عن المسافة بين القمتين واتساعها بوحدات الحجم .

شكل القمة : اذا كان معامل التوزيع لا يعتمد على التركيز ، فان العلاقة بين تركيز المكون في الطور الثابت ، وتركيزه في الطور المتحرك ، هي علاقة خطية . ويسمى الرسم المبين هذه العلاقة «بالخط المتساوي درجة الحرارة» (أو خط التحاور) (الايسوثيرم Isotherm) . والخطوط المتحاور غير الخطية شائعة ، خاصة النوع المحدب الشكل بها . وبين الشكل (٢٢-١١) ثلاثة اشكال ممكنة لهذه الخطوط ، كذلك اشكال القمم الكروماتوغرافية الناتجة وكيفية تغير الاستبقاء بدلالة حجم العينة لكل من هذه الخطوط . وبشكل عام ، فان خطوط التحاور (الايسوثيرم) المحدبة موجودة عمليا في جميع مجالات الكروماتوغرافيا . اما خطوط التحاور المقعرة فنحدث فقط في كروماتوغرافيا التجزئة . ويتبع كلا خطي التحاور عن تحميل زائد للعمود بكميات اكبر من العينة . وكما هو مبين بالشكل (٢٢-١١) فالايسوثيرم يؤدي الى زيادة في زمن الاستبقاء مع زيادة حجم العينة ، بينما يحدث العكس في حالة الايسوثيرم المحدب .



الشكل ١١-٢٢ : أيسوثرمات كروماتوجرافية وتأثيرها على شكل القمة وأزمنة الاستبقاء .

الانتقائية : الانتقائية هي مقياس لتفضيل الطور الثابت لأحد المواد المذابة على الآخر ، ويعبر عنها بالنسبة (α) ، لذلك ، يكون تعريفها :

$$\frac{K_1}{K_2} = \alpha \quad (10-22)$$

حيث K_1, K_2 هي معاملات توزيع لمذابتين مختلفتين ، K_1 لأحدهما و K_2 للآخر هو اختيار اختياري ، إلا أنه من الأيسر اعتبار K_2 معامل التوزيع للمذاب الأبطأ .

خلاصة الأمر ، أن (α) تصف معدلات الأرتحال النسبية للمذابتين ، ولذلك فهي مقياس مباشر لفصل طبقة عن طبقة . فكلما ازداد الفرق بين قيم التوزيع تزداد قيمة (α) مما يدل على فصل أحسن .

الكفاءة : يمكن التعبير عن الكفاءة Efficiency في الكروماتوغرافيا كميًا بعدد الصفائح النظرية ، (N) ، أو بالارتفاع المكافئ لصفيحة نظرية واحدة (HETP) أو (H) . والعلاقة بينها هي :

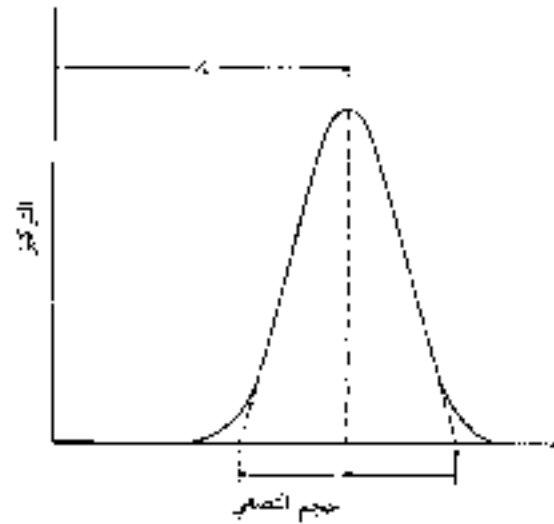
$$\frac{L}{N} = H \quad (11-22)$$

حيث (L) هي طول العمود . وبشكل عام ، يمكن تعريف الصفائح النظرية الواحدة بأنها طول العمود الذي يجتاز خلاله المذاب اتزاناً كاملاً واحداً بين الطورين .

بحسب عدد الصفائح من العلاقة :

$$\left(\frac{V_R}{W} \right) 16 = N \quad (12-22)$$

حيث V_R هي حجم الاستبقاء ، W هي تناسع قمة النصفية المتتالية بوحدة الحجم (انظر الشكل ٢٢ - ١٢) .
[يمكن استبدال حجم الاستبقاء في المعادلة (١٢-٢٢) بزمن الاستبقاء مما يعنى ان الاتساع عندئذ يقاس بوحدة الزمن .]



الشكل ١٢-٢٢ : حساب عدد الصفائح من قمة التصغير .

وكما هو مبين بالشكل (٩-٢٢) ، فان انتشار الطبقات واتساعها يدل على نقص في كفاءة العمود . وينشأ انتشار الطبقات في العمود (او في الصحيفة) من ثلاثة مصادر رئيسية هي ، تعدد مسارات التدفق Multiple path flow ، والانتشار الجزيئي Molecular diffusion وطبيعة نقل الكتلة Nature of mass transport ويمكن وصف هذه الاسباب باختصار في الفقرة التالية .

تعدد مسارات التدفق يعني ان جزيئات العينة تنساب خلال العمود بمعدلات مختلفة . فمثلا ، تتحدد الممرات التي يمكن الانتساب خلالها حسب حجم ، وشكل وتعبئة الجسيمات . اما الانتشار الجزيئي فيصف الحركة بشكل طولي بعيدا عن الطبقة المتراصة اثناء انسيابها خلال العمود . وعموماً ، فإن تأثير ذلك ثانوي بالنسبة للتأثيرين الآخرين الا اذا استخدمت معدلات تدفق بطيئة للغاية . ونعتبر تأثيرات انتقال الكتلة ، غالباً ، هي المساهم الرئيسي في اتساع الطبقات . فجزيئات المذاب تمر باستمرار الى داخل وخارج الطور الثابت والطور المتحرك (انظر الاشكال ١٢-٢٢ و ٩) ، وفي اثناء ذلك يكون لجزيئات طبقة معينة عند لحظة معينة معدلات تسرع من الجزيئات الاخرى ولذلك ، بسبب هذه الحركة العشوائية الى الداخل والخارج فان الطبقة تنسع اثناء حركتها أسفل العمود .

ويمكن ان يحدث اتساع الطبقات في اجزاء اخرى من الكروماتوغراف غير العمود مثل : جهاز الحقن ، او انابيب التوصيل ، او الكاشف . الا ان تأثيرات هذه الاجزاء تصل الى اذن حد في جهاز الكروماتوغراف الحديث جيد التصنع .

$$\bullet \text{ حجم الاستبقاء} = \text{زمن الاستبقاء} \times \text{معدل تدفق المذيب}$$

وتعتبر قيمة (H) مقياسا لكفاءة النظام الكروماتوغرافيا ، فكلما انخفضت قيمة (H) لعمود معين ازدادت كفاءة العمود وكان اكثر قدرة على التفريق عند مجموعة معينة من ظروف التجربة . ولما كانت قيمة (N) متناسبة عكسيا مع (H) ، فان زيادة قيمة (N) تعني تحسين الكفاءة وزيادة القدرة على التفريق . وبفرض ان النظام في حالة الاتزان ، فان (H) لا تعتمد على الطول وتعتمد على حجم جسيمات الطور الثابت ، ومعامل انتشار المادة المذابة في الطور المتحرك ، وسرعة الطور المتحرك ، وحركية النظام .

ولكن قيمة (N) تتناسب طرديا مع المسافة التي تقطعها الطبقة . لذلك فان الزيادة في الطول تزيد من عدد الصفائح مما يؤدي الى زيادة في القدرة على التفريق فمثلا ، من الممكن ان يبين ان مضاعفة طول العمود الى اربعة اضعاف في القدرة على التفريق فمثلا ، من الممكن ان يبين ان مضاعفة طول العمود الى اربعة اضعاف يؤدي الى زيادة بين قمة واخرى بمعدل اربعة اضعاف وزيادة التفريق بمعدل ضعفين .

واحيرا فانه من غير الممكن زيادة طول العمود بدون قيود ، وعموما فان هذه القيود تحدد عمليا لا نظريا . فزيادة الطول بشكل زائد تؤدي الى طبقات واسعة ولما كان هذا يؤدي بدوره الى تخفيف المذاب فانه يصعب الكشف عليه . كذلك فان عملية الفصل تستغرق وقتا اطول وتعتبر مبددة جدا بالنسبة لعامل التصفية .

ملخص Summary

في هذا الفصل ، تم التقديم لمفهوم الفصل وللكروماتوغرافيا كوسيلة تقنية . وكان التأكيد الرئيسي لتوضيح المبادئ والمفاهيم اللازمة مع اعطاء القليل جدا من الاهتمام للانجاز الحقيقي او نوعية الاجهزة اللازمة ، او العديد من التطبيقات العملية لطرق الفصل هذه . وسنم يتعرض هذه الامور في الفصول الخمسة القادمة .

اسئلة Questions

- ١ - اقترح الطريقة التجريبية المستخدمة في التقطير والفرز بالانتشار الغشائي Dialysis .
- ٢ - كيف تستعمل الوسيطان التفتيتان المقترحتان في السؤال الاول في الكيمياء التحليلية ؟
- ٣ - فرقي بين كروماتوغرافيا الامتزاز وكروماتوغرافيا التجزئة .
- ٤ - اذكر القوى التي تؤثر على الامتزاز وعلى التجزئة .
- ٥ - اقترح تجربة او مجموعة تجارب يمكن ان تبرهن ان طريقة المناخل الجزئية تفصل المخاليط على اساس الحجم .
- ٦ - كيف يمكن ان ثبت ان راتنجيات التبادل الايوني تتبادل الايونات بكميات متكافئة ؟
- ٧ - باستعمال تعبيرات الاتزان ، بين كيف ان راتنجيات التبادل الايوني المحتوية على مجموعات حامض الكربوكسيل غير مفيدة عند pH اقل من ٤ .

- ٨ - فرق بين التصنيفية التابعة والتصنيفية التابعة المتدرجة .
- ٩ - ما اكبر قيمة وما هي اقل قيمة للمقدار K_r ؟
- ١٠ - ما اكبر قيمة ، وما هي اقل قيمة للمقدار K_D ؟
- ١١ - هل تعني القيمة العالية للمقدار K_D استيقاء مرتفع او منخفض للمذاب في الطور الثابت في طريقة انصحات ؟
- ١٢ - عرف التفريق ؟
- ١٣ - ما خواص النظام الكروماتوغرافي التي تؤثر على التفريق ؟
- ١٤ - اذا كانت القيمة الكروماتوغرافية في الشكل (٢٢-١٢) قد تم الحصول عليها باستخدام عمود ٧٥×١ سم واذا كانت W و V_R تساوي ٣٧ مل و ٤٢ مل على التوالي احسب عدد الصفائح النظرية والارتفاع المكافئ للصفيحة النظرية .
- ١٥ - افترض التأثير على (H) اذا دُججت التغيرات التالية في تجربة كروماتوغرافيا العمود :
- زيادة في معامل التدفق .
 - زيادة في قطر العمود .
 - زيادة في طول العمود .
 - زيادة في درجة حرارة العمود .

الفصل الثالث والعشرون

طرق العمود

Column Methods

مقدمة Introduction

يستعمل سائل أو غاز كطور متحرك في كروماتوغرافيا العمود. وسندرس في هذا الفصل طرق الامتزاز والتجزئة بالعمود باستخدام أطوار متحركة سائلة. وفي الفصل الرابع والعشرين سندرس الأطوار المتحركة الغازية.

وتتم عمليات كروماتوغرافيا التبادل الأيوني، وكروماتوغرافيا الاستبعاد، في الأعمدة أيضا. إلا أنه نظرا للاستعمالات الكثيرة لطريقة التبادل الأيوني، فسندرس هذه الطريقة على أفراد في الفصل السادس والعشرين. وتعالد كروماتوغرافيا الاستبعاد كروماتوغرافيا التبادل الأيوني في الأهمية، خصوصا كوسيلة لفصل الجزيئات الكبيرة، إلا أن المجال لا يسمح بمناقشة تفصيلية لهذه الطريقة (انظر الفصل الثاني والعشرين).

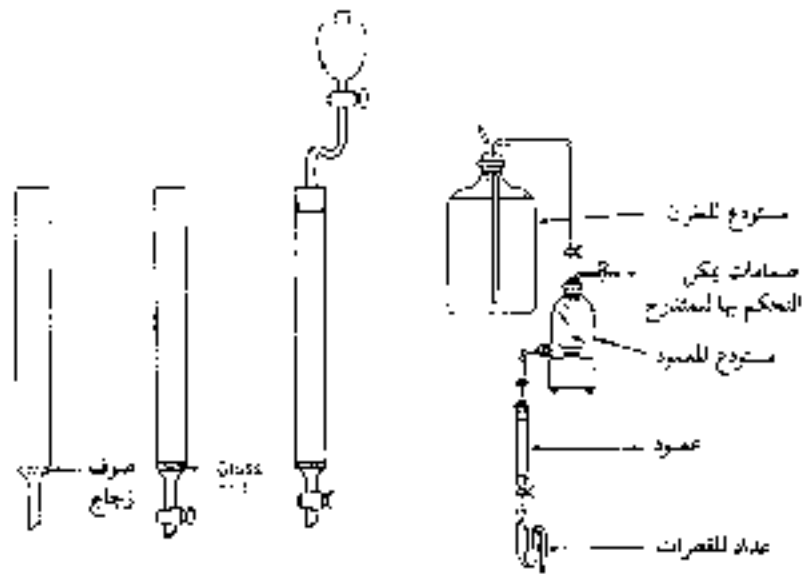
في جميع تطبيقات كروماتوغرافيا العمود باستخدام سائل، يتم إدخال الخليط المراد فصله كمية صغيرة مركزة في قيمة للعمود وتسمح إضافة الطور المتحرك السائل (عامل الفصل بالتصفيى) . فإذا كان الفصل ناتجا عن الامتزاز ، فإنه يعتمد على التفاعلات بين المذاب وسطح المادة المذيبة. أما إذا كان الفصل ناتجا عن التجزئة ، فإنه يعتمد على توزيع المذاب بين الطور المتحرك والطور السائل الثابت. لذلك ، وللمحصل على فصل ناجح في الحالتين ، يجب الاختيار الواعي لأبعاد العمود ، والطور المتحرك السائل، والطور الثابت.

COLUMNS

الأعمدة Columns

تتوافر الأنابيب الكروماتوغرافية بحجوم وأشكال وتصاميم مختلفة وتكون مصنوعة من زجاج أو من مادة كيميائية أخرى خاملة. والهدف الرئيسي لهذه الأعمدة هو أن تساند الثابت (سواء كان مادة مازة أو سائل على سطح خامل) في عمود وتسمح بالتحكم في معدل إدخال المذيب وجمع النقيض الخارج منه . ويجب أن تكون النسبة بين طول العمود وقطره تساوي ١٠ على ٢١ وبشكل عام ، إذا كان الخليط يحتوي على مركبات وثيقة الصلة ببعضها نحتاج إلى أعمدة طويلة بينما تستعمل الأعمدة ذات الأقطار الكبيرة لتستوعب كميات أكبر من العينات .

تصمم الأعمدة ، في جميع الحالات تقريبا ، من أجل التصفية المتتابعة التامة لللطيفات. ويتدفق الطور المتحرك خلال العمود أما بفعل الجاذبية الأرضية أو باستخدام المضخات Pumps . ويتم التحكم في تدفق هذا المظهر بواسطة محبس : ومشبك تضيق ، والأنابيب التي تنقل الطور المتحرك إلى العمود ، والمثبت منه بعيدا عن العمود ، يجب أن تكون حاملة في الصنب غير المقابل للمصدر والزجاج ، والتفلون Teflon ، والبولي إيثيلين Polyethylene ، وتتصل أجزاء الأنابيب بعضها ببعض بواسطة روابط وجلب. ويصور الشكل (٢٣ - ١) العديد من الأنواع المختلفة للأعمدة ، ويلاحظ أنه في جميع الحالات ، يوجد عند قاع العمود نوع من السداد (صوف زجاجي ، أو زجاج ، أو صلب ، أو قرص مسامي من التفلون) ، وذلك لمنع عبوة العمود من السقوط .



الشكل ٢٣ - ١ : انواع متعددة من الاعمدة المستخدمة من كروماتوجرافيا العمود.

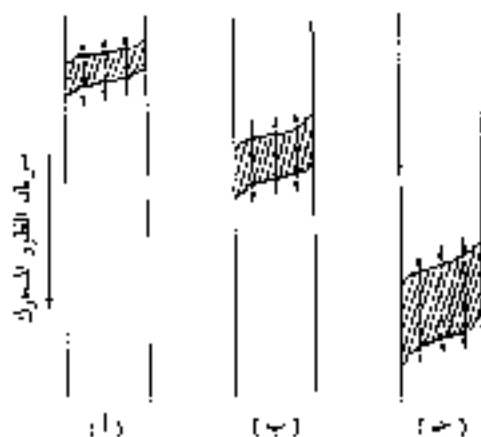
ان المبالغة في تصميم العمود يمكن ان تؤدي الى الهدر ، وسوء العمل . فإذا كان العمود طويلاً جداً ، نطلب ذلك حجوماً كبيرة من التطور المتحرك قبل خروج مكونات الخليط من العمود . كذلك قد تتسع الطبقة في العمود بسبب الانتشار في جميع الاتجاهات (انظر الشكل ٢٣ - ٢) .

وبالرغم من ان معدلات التدفق البطيئة جداً قد تؤدي الى تحريض الطبقة ، إلا انه بشكل عام ، يُفضل معدل التدفق البطيء على السريع ، إذا لم تحدد سلفاً ، أفضل ظروف التدفق ، كذلك فإن معدل التدفق السريع جداً ، غالباً ما ، يؤدي الى نظام لا اتزان فيه ، وتذبذب واضح .

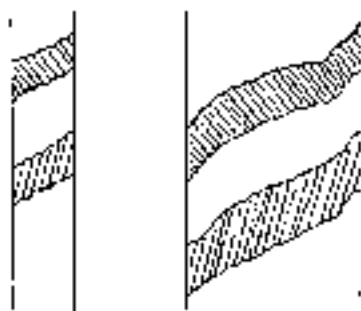
وتعتبر تعبئة العمود من الامور الهامة جداً . ففي معظم تطبيقات العمود يستعمل طين سائل (عبوة العمود مشتتة في عامل التصفى او مذيب العينة) لادخال العبوة في العمود . وساعد الامرار المستمر للمذيب على استقرار جسيمات العبوة . ولما كانت العينة والتطور المتحرك يبحثان عن المسار الأقل مقاومة ، لذلك ، فان الاعمدة ذات العبوة المتفككة ، او كثيرة القنوات تؤدي الى فصل ضعيف . وتنتج هذه الخواص غير المرغوب فيها عادة ، اذا سمح للاعمدة بان تجف ، ولا يمكن حذف هذه القنوات الناتجة ، باعادة ملء العمود بالتطور المتحرك ، بل يجب اعادة تعبئة العمود بطين سائل ، والسماح له بالاستقرار ثانية .

كذلك ، فان تعبئة العمود بحيث تكون العبوة منتزة ، ومترابطة جداً ، يمنع تدفق التطور المتحرك ، ويسبب فارقاً كبيراً في الضغط خلال العمود . كما أن تعبئة الاعمدة لتكون مشابهة لاعمدة سبق استعمالها هو احد المتغيرات التي يصعب اعادةها . وقد وجد حديثاً ، انه في بعض وسائل الكروماتوجرافيا يمكن ان تكون عبوات متكررة اكثر اذا تمت تعبئة التطور الثابت جافاً .

ويمكن ان يؤثر قطر العمود وتعبئته في التفريق انظاها ، فكما هو مبين في الشكل (٢٣ - ٣) ، فان المسافة بين الطبقتين واحدة في العمود الضيق والعمود الواسع ، الا أنه بسبب التدفق غير المتماثل في العمود الواسع ، تبدو الطبقات وكأنها ستندخل عند خروجها . كذلك ، فان الاعمدة المعبأة تعبئة غير متقنة يمكن ان تؤدي الى نفس هذه الملاحظة التجريبية .



الشكل ٢٣ : تعويض الطبقة في كروماتوجرافيا العمود أثناء النصفية التناحية . الزمن في العمود (أ) > (ب) > (ج) .



الشكل ٢٣ - ٣ : تأثيرات التدفق غير المتسق وسوء تعبئة العمود على التفريق في الاعمدة الضيقة والاعمدة الواسعة .

الامتزاز أو التجزئة Adsorption Or Partition

تتميز كل من طريقتي الامتزاز والتجزئة بالاعتماد على خواصها وتحديداتها عند التطبيق فعموماً ، طرق الامتزاز بالعمود أقل صعوبة في تطبيقها من طرق التجزئة بالعمود . كما أن هناك عاملين عامين يجب ان يؤخذوا في الاعتبار ، قبل الاختيار بين الطريقتين وهما ، انواع المركبات المراد فصلها ، وسبب الفصل او الهدف منه .

وبالرغم من أن ميكانيكية الامتزاز والتجزئة يمكن ان تتضمن عمليات معقدة ، فان هناك عاملاً واحداً يبقى بارزاً ، وهو القطبية "Polarity" ، وبالتالي ، فإن مناقشة عامة لكروماتوجرافية العمود يمكن ان تبني على هذا العامل وعلى اساسها يكون من الممكن التنبؤ بالسوائل ، والطور المتحرك ، والاطوار الثابتة المناسبة .

ان ادراك مزايا او تحديات الامتزاز بالمقارنة بالتجزئة . والعكس يسهل اختيار الوسيلة التقنية المناسبة لمشكلة فصل معينة . وهذه المزايا والتحديات معقدة اسفل على شكل مقارنات بين وسيلة و أخرى .

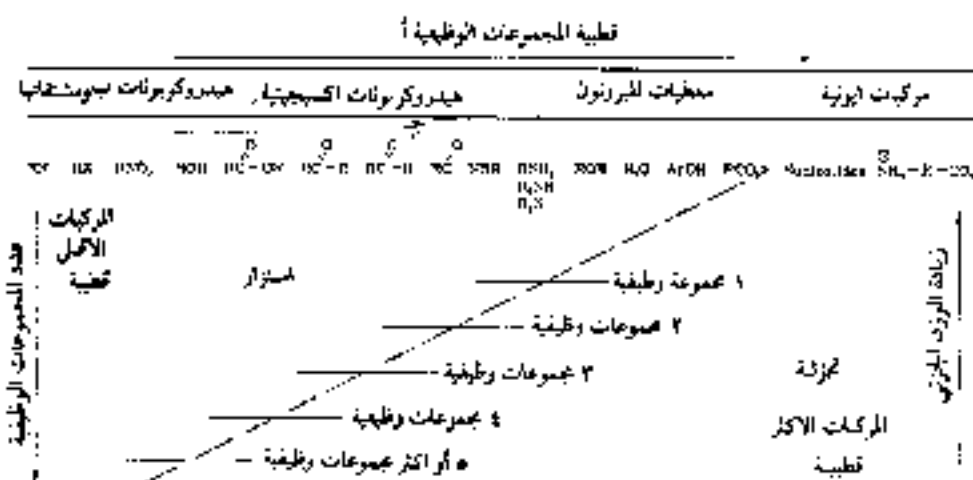
الامتزاز Adsorption

- ١ - الامتزاز اسهل تجريبيا من التجزئة .
- ٢ - يعطي الامتزاز سلوكا متماثلا يمكن تكراره حيث انه ينضم فقط مادة صلبة وطور متحرك للفصل بالتصفي .
- ٣ - الامتزاز حساس جدا للفروق التجسبية steric differences للجزيئات المتشابهة . ولذلك . فهو قابل للتطبيق لفصل مخاليط هذه الانواع من الجزيئات .
- ٤ - يمكن تغيير قطبية الطور المتحرك على نطاق واسع لان الامتزاز مع الطور الثابت غير وارد .
- ٥ - كروماتوغرافيا الامتزاز مناسبة لكميات كبيرة من العينة .
- ٦ - تُفضل كروماتوغرافيا الامتزاز لفصل مخاليط تختلف مكوناتها في القطبية او التركيب اختلافًا واسعًا .

التجزئة Partition

- ١ - تعطى التجزئة قوة تفريق وفصل اكبر بكثير من الامتزاز ولو انه من الصعب تكرار نفس كمية الطور الثابت وانضاعل بين الطور الثابت والطور المتحرك .
- ٢ - تعتبر التجزئة ، بشكل عام ، مناسبة اكثر للتركيزات المنخفضة للمخاليط . (التقدم الحديث قد ثقل على هذا التحديد في بعض الحالات) .
- ٣ - لما كانت التجزئة معتمدة كثيراً على الذائبية في سائلين ، فان الفروق الصغيرة في الوزن الجزيئي تؤثر على التجزئة . لذلك ، تُفضل التجزئة لفصل المجموعات المتشابهة .
- ٤ - يميل معامل التجزئة لان يكون مستقلاً عن التركيز على مدى اكبر بكثير من معامل الامتزاز . (لمعامل التوزيع ايسوترم خطي على مدى تركيز اوسع) .
- ٥ - يبدو أن هناك علاقة منطقية أكثر بين تأثير التركيب والبدل Substituent على التجزئة بالمقارنة بالامتزاز .

وهكذا يبدو ، وبشكل عام ، ان طريقة الامتزاز متعددة الاستعمال اكثر ، وانها الطريقة الأكثر اختياراً ، في اغلب الاحيان . وعمل كل حال ، وكما اشرنا سابقاً ، فإن الامتزاز والتجزئة مبنيان على فروق في القطبية . ولذا كان الامتزاز يزداد بزيادة القطبية فانه يصبح من الاكثر صعوبة تصفية الجزيئات القطبية جداً من المادة المارة . ولهذا السبب ، يستعمل الامتزاز للجزيئات غير القطبية او الاقل قطبية بينما تستعمل التجزئة للجزيئات القطبية . وبين الشكل (٢٣ - ٤) دليلاً عاماً مريحاً . وحيث ان القطبية تزداد بزيادة عدد المجموعات الوظيفية ونقل بزيادة محتوى الكربون والوزن الجزيئي فان خطأً قطبياً يستعمل لهذا التقسيم .



الشكل (٢٣ - ٤) . مرشد للاختبار بين الامتزاج والتجزئة . ملاحظات (أ) في حالة المركبات المتعددة المجموعات الوظيفية ، يتحدد موقع هذا الرسم بالمركبات الأكثر قطبية . (ب) يجب اعتبار الروابط الثنائية مجموعات وظيفية ، ولوانه يجب ملاحظة ان الرابطة الثنائية لا تزيد من القطبية بقدر الوظائف . والخلقات الاروماتية تزيد أيضاً من القطبية ولكن أكثر من ثلاث روابط مزدوجة . (جـ) تلك الأمترات والتكتونات والاهيدرات نفس القطبية . (نفلا عن J.M.Bobbit, A.F.Schwartz, and R.J.Gitter " Introduction to Chromatography" Reinhold, New York, 1968.)

الامتزاز Adsorption

يمكن ان تستعمل العديد من المواد المازة وعوامل التصفية في كروماتوغرافيا الامتزاج بالعمود ، الا اننا سنتناقص فقط الانواع الأكثر شيوعاً من المواد المازة . وبالمثل سنتناقص التصفية المتابعة من وجهة نظر ترتيب التصفية التناعية العام بدلاً من تخصيص ظروف نصفية معينة .

المادة المازة :

استخدم الكثير من المواد المازة كما حُضِر وطُوِّر الكثير . وبشكل عام ، فإن أهم مزايا المادة المازة الجيدة هي : مساحة السطح الكبيرة ، ووجود مواقع قطبية ، وإمكانية تكرار درجة التنشيط degree of activation . ونعتبر الخاصية الأخيرة قياساً لقوة الامتزاج وتشير غالباً الى مدى إزالة ماء السطح وهي اصعب خطوة من حيث التحكم بها وإمكانية تكرارها .

وأكثر المواد المازة شيوعاً مادتان هما : الألومينا Alumina ، والسيليكا Silica gel ، وهي مدبوبة مع العديد من المواد المازة الأخرى في الجداول (٢٣ - ١) ، ومرتبة حسب قوة الامتزاج ، كما ان هناك العديد من الميسرات العضوية المصنعة التي تبين حديثاً أنها مواد مازة جيدة ، وهي غير مذكورة في الجدول . ونسلسل الامتزاج مادة مازة تتبع القطبية . وهذا موضح في الجدول (٢٣ - ٢) حيث يبين الامتزاج للمجموعات الوظيفية . وقد يختلف الترتيب قليلاً لمركبات معينة او مادة المازة .

الجدول ٢٣ - ١ : مواد المازة شائعة لكرومانوجرافي الامتزاز بالعمود

 تزداد قوة الامتزاز	Sucrose	السكروز
	Cellulose	السيلولوز
	Starch	النشا
	Calcium Carbonate	كربونات الكالسيوم
	Calcium Sulfate	كبريتات الكالسيوم
	Calcium Phosphate	فوسفات الكالسيوم
	Magnesium Carbonate	كربونات المغنسيوم
	Calcium Oxide	أكسيد الكالسيوم
	Silicic acid (silica gel)	حامض السيليك (السليكا جل)
	Charcoal	الفحم
	Magnesium oxide	أكسيد المغنسيوم
	Aluminium oxide	أكسيد الألومنيوم

الجدول ٢٣ - ٢ : تسلسل الامتزاز العام للمجموعات الوظيفية .

 تزداد القطبية تزداد الامتزاز	Acids and bases	الاحماض والقواعد
	Hydroxy, amino, thio and nitrogroups	مجموعات هيدروكسي وأمينو وثيو ونيترو
	Aldehydes, Ketones, and esters	الدهيدات وكيتونات واسترات
	Halogen compounds	مركبات الهالوجين
	Unsaturated hydrocarbons	هيدروكربونات غير مشبعة
	Saturated hydrocarbons	هيدروكربونات مشبعة

الالومينا :

الالومينا (Al_2O_3) متوافرة في عدة أشكال . والصيغة (Al_2O_3) صيغة خادعة لأنها اعتمادا على درجة التجفيف والتحضير فستحتوي على Al^{3+} ، $Al-OH$ ، AlO_2H ، و $Al-O^-$ ، كمواقع مسؤلة عن الامتزاز . ونشط الالومينا بالتسخين في فرن عند درجة $٢٠٠^{\circ}C$ او عند درجة $٤٠٠^{\circ}C$ (٣ ساعات) . وتُعطي طرق التجفيف هذه نوعين مختلفين من الالومينا المنشط الذي يمكن ان يستعمل في الكروماتوغرافيا الا ان كلا النوعين ليس خاليا من الماء تماما (لاميائي Anhydrous) . وفي الواقع تعتبر الالومينا اللامائية مادة كروماتوغرافيا مازة ضعيفة . ويمكن ان نصف الالومينا بنعا لطريقة غسلها بالحامض acid washed او بالقاعدة base washed او بمحلول متعادل neutral washed

السيليكا جل :

تنشط السيليكا جل (SiO_2) بتسخينها الى درجة 160°C لمدة ثلاث ساعات . ولا يتم ازالة الماء وتوجد مواقع امتزاز شبيهة بتلك الموجودة في الالومينا الا انها تحتوي على Si. ومثل الالومينا فان السيليكا جل متوافقة مع الماء ومعظم المذيبات العضوية الشائعة . وتتفخ السيليكا جل انتفاخا يتعين مقداره بنوع المذيب المستعمل .

عامل الفصل بالتصفي (الطور المتحرك) في الامتزاز .

عند اختيار عامل التصفية انتقائية (الطور المتحرك) ، امران يجب ان يؤخذ في الاعتبار . اولها ، هل يحقق المذيب العوامل العملية مثل اللزوجة ، والثبات والتوافق مع الكاشف ، والثانية بالنسبة للعينة ، ودرجة النقاوة المناسبة وأخيرا سهولة التخلص منه ؟ . ثانيا ، هل يعطي المذيب الحد الأقصى للتفريق لفصل العينة في وقت معقول ؟ . وهذان الاعتباران الهامان ينطبقان ايضا على اختيار طور متحرك سائل مناسب في كروماتوغرافيا التجزئة .

وبشكل عام ، يمكن استخدام عامل ذي علاقة بالقطبية للربط بين المذيبات كموامل فصل بالتصفي في كروماتوغرافيا الامتزاز . فلما كان من الممكن التنبؤ بمدى الامتزاز كيميائيا لبعض المجموعات الوظيفية (الجدول ٢٣ - ٢٤) فان المذيبات ستتيح نفس الترتيب . وتسمى مجموعة المذيبات المرتبة حسب قوة الكروماتوغرافيا بمجموعة التصفية Eluotro-
picseries ، ويبين الجدول (٢٣ - ٢٤) مجموعة منها تضم المذيبات الشائعة فقط مرتبة بحيث ان المذيبات الاقل قطبية في قمة الجدول والاكثر قطبية في اسفل الجدول .

وكلما كان المذاب الممتز اكثر قطبية ، وجب ان يكون عامل التصفية اكثر قطبية ، حتى يكون مناسب . ولهذا السبب ، فان الامتزاز ليس مفيداً عموماً لفصل المركبات القطبية ، وذلك لان الربط قوي . لدرجة ان عوامل الفصل بالتصفي لا تملك قطبية كافية للتغلب على هذا الربط .

الجدول ٢٣ - ٢٤ : مجموعة تصفية من المذيبات الشائعة

Light petroleum (pet. ether, hexane, heptane)	بتروول خفيف (اثير البترول ، هكسان ، هبتان)
Cyclohexane	سيكلوهكسان
Carbon tetrachloride	رباعي كلوريد الكربون
Toluene	تولوين
Benzene	بنزين
Chloroform	كلوروفورم
Ethyl ether	اثير ايثيل
Ethyl acetate	ايسات الايثيل
Acetone	ايسيتون
n-propanol	ن - بروبانول
Ethanol	ايتانول
Methanol	ميثانول
Water	ماء
Pyridine	بيريدين
Organic acids	احماض عضوية
Inorganic acids and Bases	احماض غير عضوية وقواعد

يمكن استعمال مدييات مختلطة بشرط ان تكون ممزجة . لذلك ، يمكن توسيع مدى القطبية في الجدول (٢٣ - ٢) . فمثلا ، يمكن استعمال مخاليط من الايثانول - والكلوروفورم وبالتغير التدريجي في نسبة المذيبين يحدث تغير تدريجي في خليط التصفية .

التجزئة Partition

يجب أن تكون للسائد المناسب لكروماتوجرافي التجزئة بالعمود سعة كبيرة لتحمل الطور السائل الثابت ، ويجب ان يكون السائد حاملا تجاه الطور المتحرك ومكونات العينة . وقد يكون السائد إما حاملا لمذيبات قطبية او غير قطبية كطور ثابت . والسائد الاخير يستعمل في التوسيع المعروفة بكروماتوغرافيا الطور المنعكس . والجدول (٢٣ - ٤) يُدَوِّن العديد من السوائد الشائعة الاستعمال في نوعي كروماتوجرافي التجزئة بالعمود . فالسوائد المستعملة في التجزئة المعتادة تملك خواص قطبية ، بينما السوائد المستعملة في كروماتوغرافيا الطور المنعكس غير قطبية . ومن اكثر المواد استعمالا في الوقت الحاضر الكزيليكر Kieselguhr والسيليكا جل ، والسيلولوز .

الجدول ٢٣ - ٤: بعض السوائد الشائعة الاستعمال في كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود

Kieselguhr ^(١)	الكزيليكر
Silica gel	السيليكا جل
Cellulose	السيلولوز
Starch	النشا
Glass Powder ^(٢)	بودرة الزجاج
Powdered rubber ^(١)	المطاط المسحق
Acetlated cellulose	ايسيلاتد سيلولوز
Various organic polymers	مبلمرات عضوية متعددة

(١) يمكن ان تستعمل لكروماتوغرافيا الطور المنعكس .

السيليكا جل .

تستعمل للامتزاز ويمكن استعمالها ايضا للتجزئة ، الا انه يجب اولا ان تهْمَد Deactivated بتشريبها بالماء او اى سائل قطبي آخر . ولو ان السيليكا جل تستعمل بشكل واسع في التجزئة الا انها كثيرا ما تفشل في ان تحقق تماما متطلباتها وهو عدم التفاعل مع الطور المتحرك او العينة . ذلك لان خواصها الامتزازية غالبا ما تؤثر في سلوكها الكروماتوجرافي .

الكزيليكر .

هو عبارة عن تراب دياتومي Diatomaceous earth متوافر بدرجات مختلفة ، ويتميز عن السيليكا جل بأنه عادة لا يشترك في تفاعل امتزازي منافس . كذلك ، يمكن استعماله كسائد في كروماتوغرافيا الطور المنعكس .

السلولوز .

يتميز مسحوق السلولوز بأنه يستعمل كمادة عمود كما يستعمل في طريقة الصحيفة وفي كروماتوغرافيا الورق . لذلك ، يمكن إجراء دراسات أولية على الورقة ومن النتائج يتم التنبؤ بظروف العمود اللازمة للفصل . ويستعمل السلولوز غالباً عندما ينزم فصل كميات كبيرة من العينة (على نطاق تحضيرى Preparative scale) .

نشر الساند .

تعتبر الأعمدة في كروماتوغرافيا التجزئة أكثر صعوبة في تحضيرها لأن الساند يجب أن يحتفظ بالطور السائل الثابت . وعادة يتم ادخال الطور الثابت السائل على الساند قبل تعبئة العمود . ويتم ذلك بواسطة أساليب عديدة مختلفة لنشر الساند وتعتمد الطريقة المختلفة على الساند الخاص ونوع وكمية الطور السائل الثابت المطلوب .

وأكثر الطرق شيوعاً هي أن يخلط الساند والسائل خلطاً دقيقاً باستخدام هاون ومذقة أو أى وعاء آخر مع مراعاة أن يكون المسحوق المنتشر بالسائل حر الحركة وليس متبلاً . كما يمكن أيضاً تحضير عمود من الساند وأمرار الطور السائل خلال العمود حتى يصبح الساند مغطى بالتساوى بطبقة من السائل .

أما في حالة سواند الطور المنعكس ، فالطريقة الشائعة هي أن يذاب السائل الثابت في محلول متظاير ، ثم يضاف الساند إلى هذا المحلول ، ويتم التخلص من السائل المتظاير بالتبخير ، تاركاً الساند مغطى بطبقة منتظمة . وتسمح هذه الطريقة بالتحكم المنتظم في كمية الطور الثابت ، الموجودة على الساند ، إذا تم وزن الكميته في البداية .

عامل الفصل بالتصفي (الطور المتحرك) في التجزئة .

بشكل عام ، تحرك اجزيئات التي تذوب أكثر في الطور المتحرك بسرعة أكبر من تلك الأقال ذوباناً . كذلك ، فإن الجزيء الأكثر ذوباناً في الطور الثابت يكون أيضاً حركة ، خلال العمود . لذلك ، يجب اختيار سائلي في التجزئة ، أحدهما يعمل كطور ثابت ، والآخر كطور متحرك .

وعالماً ما يكون من الصعب التنبؤ بأفضل توافقية من طور متحرك سائل ، وطور ثابت ، لأن نظام التجزئة ، قد يتضمن مذيبات مختلفة ، محاليل املاح ، منظفات ، او عوامل تعقيدية (Complexing agents) . ويزيد الأمر تعقيداً ، أن الطورين يجب أن يكونا في حالة اتزان ، أثناء الكروماتوغرافيا ، وإذا دخل مكوناً ثالث ، أو أكثر ، في خليط الفصل بالتصفي ، تتغير ظروف الاتزان .

يبين الجدول (٢٣ - ٥) العديد من أنظمة التجزئة لكروماتوغرافيا الطور المعتمد ، والطور المنعكس ، والتي تُخدم كنقطة بداية لاختيار أفضل الظروف . ولحسن الحظ ، فإن مناقشات تفصيلية أوسع متوافرة بسهولة ، في العديد من المراجع المتخصصة لكروماتوغرافيا التجزئة .

الاطوار المرتبطة Bonded Phases

يتكون الطور المرتبط من ساند صلب يتصل به شطر عصوي برابطة كيميائية . وهذا الجزء لا يمكن استخلاصه ، وثابت حرارياً ، وغالباً ما يكون ثابت تجاه الماء . والسواند الصلبة الأساسية للطور بظور مرتبط هي السيليكاوالألومينا ، وتوجد بعض السواند الأخرى المستعملة .

وقد كانت الفكرة الأساسية ، عند تصميم الاطوار المرتبطة ، هي انه يمكن الحصول على طور ثابت ، له خواص كروماتوغرافيا سائل - سائل (اي ان التجزئة بين الطور المرتبط والطور السائل المتحرك) ، وفي الوقت نفسه يحتفظ هذا الطور بثبات الطور الثابت ، في نظام سائل - صلب . ولا يتسع المجال في هذا الكتاب لمناقشة نتائج ذلك بالتفصيل ، الا انه يمكن التفكير في الطور المرتبط على انه يتصرف تصرفا وسطا ، بين كروماتوغرافيا الامتزاز والتجزئة . وعلى ذلك ، يمكن القول ، بشكل تقريبي ، بان الطور المرتبط القطبي يظهر صفات مشابهة لمركب من ساند صلب وسائل ثابت قطبي ، بينما للطور المرتبط غير القطبي خواص ساند صلب غير قطبي وسائل ثابت غير قطبي .

المجلد ٢٣ - ٥ : انظمة مقترحة للمذيبات لكروماتوجرافي التجزئة بالعمود^(١)

الطور الثابت	الطور المتحرك
التجزئة المعتادة	
الماء	كحولات (بيوتانول ، ايزوبوتانول)
ماء وحامض	هيدروكربونات (بنزين ، تولوين ، سيكلوهيكسان ، هكسان) .
ماء وقلوي	كلوروفورم
ماء ومركبات منظّمة	امينات الاثيل .
كحولات مائية (كحول ميثيل ، وكحول ايثيل)	ايثيلين جليكول احادي ميثيل الاثير .
كحولات (كحول ميثيل ، وكحول ايثيل)	ميثيل ايثيل كينون
فورماميد	بيريدين
جليكولات (ايثيلين ، برويلين ، جليسول)	تجزئة بالطور المنعكس
ن - بيوتانول	ماء
اوكتانول	ماء وحامض
كلوروفورم	ماء وقلوي
كلوروسيلين وسليكونات	ماء ومركبات منظّمة
زيت معدني	كحولات مائية (ميثانول ، ايثانول)
بارافين	كحولات (ميثانول ، ايثانول)
	فورماميد
	جليكولات (ايثيلين ، برويلين ، جليسول)

(١) مأخوذة من مقدمة في الكروماتوجرافيا للمؤلفين A.E.Schwartz, J.M. Bobbit, R.J. Gmitter ، الصادر في عام ١٩٦٨ لمؤسسة النشر Linton Educational Publishing, Inc. مع باعادة طباعتها بتصريح من Van Nostrand Reinhold Co.

- ويمكن ادخال العديد من المجموعات الوظيفية كطور مرتبط على ساند خامل . وتتراوح خواص هذه المجموعات بين قطبية جدا وغير قطبية وبالتالي تظهر انتقائية متنوعة واسعة . وبإثره من توفر السحاج الكبير في استعمال الاطوار المرتبطة في كروماتوجرافي العمود والتقدم الذي تحقق في هذا المجال ، فانها لا زالت تعاني من تحديدين هامين .
- ١ - كفايتها اقل بالمقارنة بالطور الصلب المطور .
 - ٢ - قدرة تحميل الاطوار المرتبطة قليلة جدا ، وبالتالي يجب استعمال حجوم عينات اصغر .

الكشف عن الفيض الخارج من العمود Detection Of Column Effluent

من الزاوية التاريخية ، كان هذا الفيض يجمع على شكل كميات من السائل ، يحلل كل منها بطريقة كيميائية ، او آلية مناسبة . واخيراً ، ثم تصميم مجمعات اوتوماتيكية للأجزاء حلت محل المجمعات اليدوية . فعندما تبدأ تجربة العمود يجمع مجمع الاجزاء اوتوماتيكيا حجما معينا من هذا الفيض في انبوبة ثم ينتقل اوتوماتيكيا الى انبوبة اخرى . لذلك ، يمكن تشغيل العمود دون مراقبة شريطة وجود كميات كافية من عامل التصفية .

أما حديثا ، فقد طورت الآليات لدرجة انه يمكن تتبع فيض العمود باستمرار . وتعطى استجابة الآلة لمعدل تدفق عامل التصفية ما يعرف بكروماتوغرام (Chromatogram) الفصل . والمساحة الموجودة أسفل كل منحني تتناسب مع التركيز . ويكون التحليل ممكنا اذا تم التحكم بعناية في معدل تدفق الطور المتحرك واذا تم التعبير بواسطة محاليل قياسية .

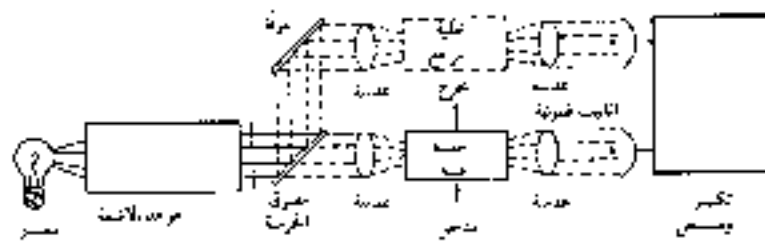
ويتوافر نوعان عامان من أجهزة الكشف هما ، كواشف لخاصية الجملة bulk property detectors وكواشف لخاصية المذاب solute property detectors ، والنوع الاول يقيس تغيرا في خاصية فيزيائية عامة في الطور السائل ، لدى خروجه من العمود . والمثالان النموذجيان لهذا النوع ، هما : قياس معامل الانكسار Refractive index ، والنوصيل Conductance ، أما النوع الثاني ، فهو حساس لتغيرات في خاصية فيزيائية للمذاب ، لدى خروجه في الطور السائل من العمود . والمثال المعروف لذلك هو قياس امتصاص الاشعة المرئية او البنفسجية . وعموماً ، فإن كواشف خاصية المذاب اكثر حساسية وخصوصا اذا لم يضاف السائل الى الصفة المقيسة .

ويعتبر كاشفا الامتصاص ومعامل الانكسار اوسع الكواشف انتشارا . وبين الشكل (٢٣ - ٥) هذين الجهازين . وطريقة عملهما ، بشكل عام ، ان الفيض الخارج من العمود يمر في خلية الامتصاص او في خلية معامل الانكسار ، فاذا احتوى الطور السائل على مذاب يتغير الامتصاص (شريطة اختيار طول موجي صحيح) ، او يتغير معامل الانكسار . وترسم هذه التغيرات على مسجل لتعطينا الكروماتوجرام . ويجب أن تكون الخلايا صغيرة الحجم (اقل من ٥ . مل) لتسنع تعريض وانتشار الطبقة الى حجم اكبر . اما في أجهزة الكشف الافضل فيستعمل مبدأ اخزمة المزدوجة Double Beam ، حيث يمرر عامل الفصل بدون عينة خلال خلية مرجع Reference cell ، ويقاس الامتصاص او معامل الانكسار في الخلية المجهولة (الفيض الخارج من العمود) وذلك بالمقارنة بالخلية المرجع .

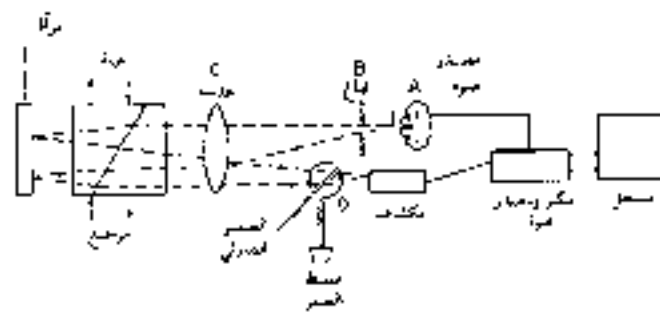
توجد كواشف امتصاص بمفردات اللون Monochromators او بمرشحات للضوء Filters وهي حساسة جدا ، وكثيرا ما يمكنها الكشف عن كميات تصل الى مستوى نانوجرام (10^{-9} جرام) Nanogram . ومن الطبيعي ان المذيب يجب ان يكون مادة ممتصة للضوء ، ولذلك نحدد احساسية بقوة الامتصاص الجزيئية Molar absorptivity للمذاب ودرجة شفافية خليط عامل الفصل . وبشكل عام ، فان درجة استجابة الكاشف لا تتأثر بتغيرات بسيطة في درجة الحرارة ، أو معدل التدفق .

لجميع المواد معاملات انكسار ، ولذلك فان كاشف معامل الانكسار يمكن ان يستعمل لاي مذاب ، الا ان أي تغير طفيف في المذيب يؤدي الى اختلاف معامل الانكسار ، ولهذا السبب يجب ان يستعمل تصميم الخزعة المزدوجة . كذلك ، فان تغييرات طفيفة في معدل التدفق ، ودرجة الحرارة ، وانظهر التحرك ستؤثر على حساسية الكاشف . وكنتيجه لذلك ، فان كاشف معامل الانكسار ليس حساسا بقدر كاشف الامتصاص ويستعمل فقط في مدى الميكروجرام (10^{-6} جم) ($1 \times 10^{-6} \text{g} = 1 \text{ Microgram}$).

ونستعمل هذه الكواشف لجميع اساليب السائل باستخدام العمود . الشكل (٢٣ - ٦) يصور العديد من الكروماتوجرامات المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام الكاشف بمعامل الانكسار او بالامتصاص .

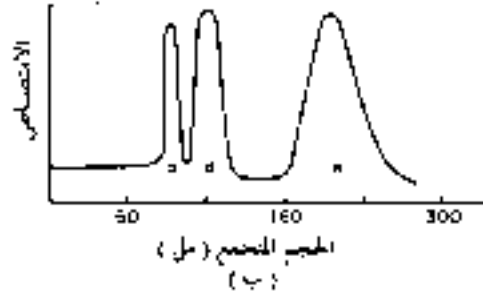
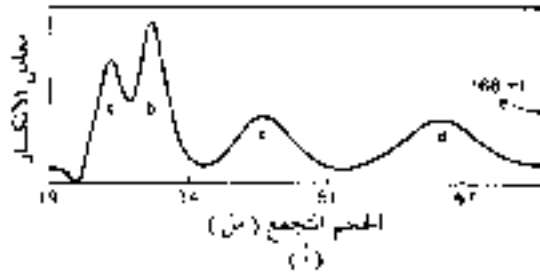


(أ)



(ب)

الشكل ٢٣ - ٥ : المكشافات في الكروماتوجرافيا (أ) مكشاف UV-Vis (ب) مكشاف معامل الانكسار . (من شركة Waters Associates, Inc.)



الشكل ٢٣ - ٦ : الفصل باستخدام معامل الانكسار واستعمال الامتصاص (أ) فصل مخلوط انيلين باستخدام ٨٠٪ اسيتونيترييل . (ب) فصل مخلوط انيلين باستخدام ٧٠٪ اسيتونيترييل (a) ٢ ، ٦ - ثنائي كنورو - ٤ - نيتروانيلين ؛ (b) أورثو - نيتروانيلين (c) ٤ - ميثيل - ٢ - نيتروانيلين (d) N, N - ثنائي ميثيل - بارا - نيتروانيلين ؛ (e) بارا - نيتروانيلين .

T.C. Gilmer and D.J. Pietrzyk, Anal. Chem. 43, 1585 (1971).

[أعيدت طباعته بتصريح من

حقوق الطبع للجمعية الكيميائية الأمريكية]

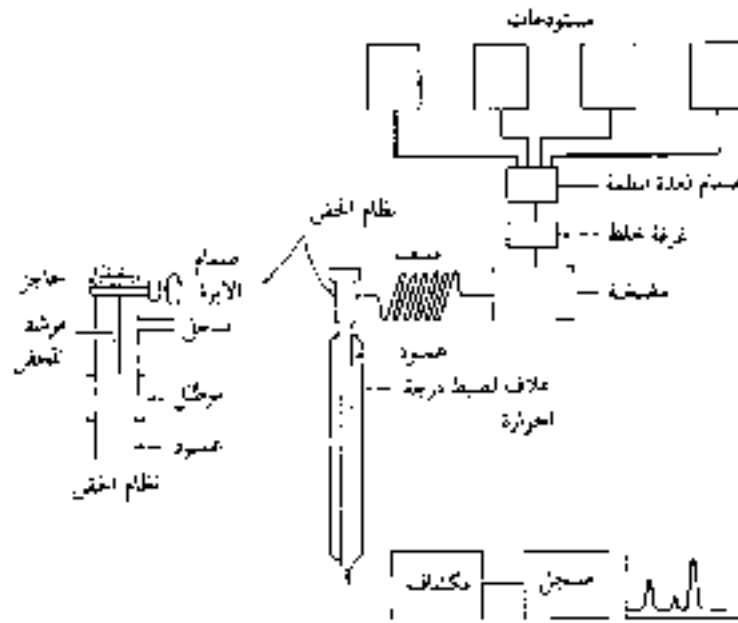
Liquid Chromatography Apparatus

جهاز كروماتوغرافيا السائل

يتركب جهاز كروماتوغرافيا السائل من أربعة أجزاء رئيسية . وقد تم شرح ووصف جزأين منها : العمود والكاشف . والجزءان الآخران هما ، نظام الحقن Injection system ، ونظام الطور المتحرك - المضخة Mobile phase pump system . والشكل (٢٣ - ٧) يصور جهازاً نموذجياً كما يتوافر العديد من التغييرات على هذا التصميم .

يسمح الصمام المتعدد المناخذ باختيار الطور المتحرك المناسب لتدفق المستمر أو التدفق المتدرج gradient flow في غرفة خلط صغيرة موضوعة بين المضخة والخزانات reservoirs لتهدئة من التغيرات في الطور المتحرك . والمضخة غير القادرة على تقديم ضغط عالٍ عند مدخل العمود ، تقوم بسحب الطور المتحرك من الخزانات وتدفعه خلال العمود وعبر الكاشف مع إبقاء معدل التدفق ثابتاً ومتكرراً . وبوصف بين المضخة والعمود ملف يخفف من التأثير النابض pulsating-action للمضخة . أما أعلى العمود فيوجد نظام الحقن Injection system ، ويوجد نوعان عامان ، كلاهما يتطلب فتح أو وقف تجربة الكروماتوغرافيا . فالنوع المين في الشكل (٢٣ - ٧) هو تصميم عام لنظام الحقن خلال غشاء septum injection port حيث تستعمل محفظة syringe لحقن العينة خلال غشاء حامل مباشرة في الطور المتحرك اندافق . وعادة ، يوجد جهاز ما يمنع ضغط الطور المتحرك من أن يطبق على الغشاء إلا عندما يتم الحقن . أما النوع الثاني من نظام الحقن ، فيستخدم صماماً قابلاً للدوران من أنبوب الطور المتحرك إلى أنبوب العينة . وهكذا ، يمكن حقن العينة في خط العينة ، ثم يدور الصمام ، فيقفل الطور المتحرك العينة في الخط الرئيسي . بعد ذلك ، يعاد الصمام

الى وضعه الاصلي وتمر العينة الخلط في العمود ويحدث الفصل ، ويكشف عن الغبض المبثق من العمود ، ويسجل الكوماتوجرام .



الشكل ٢٣ - ٧ : تصميم نموذجي لكروماتوغرافيا السائل

High Performance Liquid Chromatography

كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي

طورت في السنوات الاخيرة وسيلة تقنية تسمى كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي (HPLC) ، والاجهزة المطلوبة لهذه الطريقة مشابهة لما هو مبين في الشكل (٢٣ - ٧) ، فيما عدا تغيرين : (١) تستبدل بمضخة الضغط المنخفض مضخة قادرة على تقديم ضغط عند مدخل العمود يعادل (١٠٠٠ - ٦٠٠٠ psi) ، (٢) العمود عبارة عن أنبوبة ضيقة ، (أقل من ١/٤ بوصة) معدنية ، (من الصلب غير القابل للصدأ) ، وتحتوي على مظهر ثابت على شكل جسيمات دقيقة جدا . (يستخدم العمود الضيق للعمل التحليلي . وحديثا صممت اجهزة قادرة على التعامل على المستوى التحضيري باستخدام اعمدة بطولها بين ١ - ٢ بوصة مع ابقاء الضغط العالي عند مدخل العمود) . ولذا كان الجهاز يأكملة تحت الضغط العالي ابتداء من المضخة وحتى نهاية العمود ، لذلك يجب ان تكون جميع التوصيلات محكمة بدرجة كافية لمنع اية تسريبات .

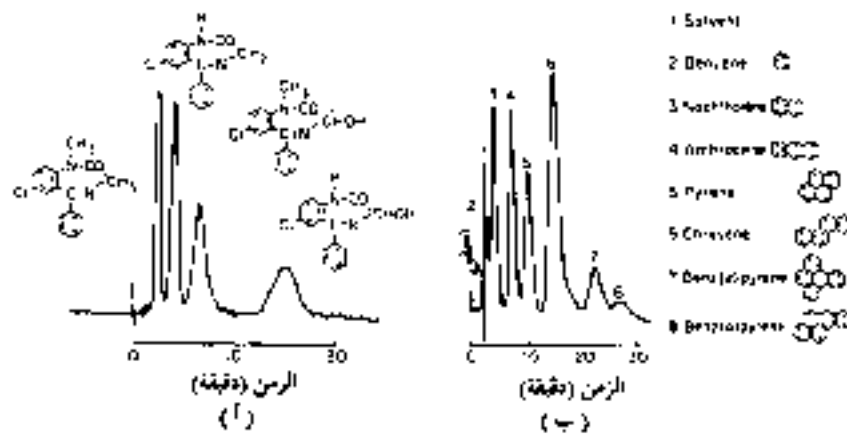
جميع الوسائل الكروماتوجرافية كالامتزاز ، والتجزئة والتبادل الأيوني ، والاستبعاد ، جميعها ممكنة في (HPLC) والنظريات التي تشرحها ضغط دخول منخفض لا يتغير بمجرد استعمال ضغط دخول عالي .

ويستخدم في (HPLC) ساند ثابت من جسيمات متجانسة الحجم تتراوح بين ٥ ميكرومتر (٥ μm) الى ٥٠ ميكرومتر (٥٠ μm) معبأ في اعمدة ضيقة التجويف . بهذا الترتيب يتم الحصول على سرعات خطية عالية عند ضغط دخول عال (سرعة عبور العينة خلال العمود) . هذه الزيادة في السرعة الخطية ، وليس استعمال الضغط العالي ، هي التي تؤدي

الى مزايا التفريق الافضل والاسرع والكفاءة الاحسن ، والحساسية الاعلى بالمقارنة بكروماتوجرافي ضغط الدخول المنخفض . ولاحظ ان جزءا من الحساسية الاعلى يعود الى استعمال مكشافات ذات حجم ميت منخفض (Lowdead-volume detectors).

وبالرغم من ان (HPLC) تعتبر وسيلة حديثة ، الا انها قد تطورت ونحوئت الى وسيلة قيمة ، واسعة الانتشار في التحليل العضوي . فمثلا ، نستعمل ، بشكل روتيني ، لعمليات الفصل والتحليل لعينات من البيئة ، والصيدلانيات ، والتبيولوجيا . ويصور الشكل (٢٣ - ٨) نموذجين يمثلان الفصل بواسطة (HPLC) . والوقت الذي تظهر فيه كل قمة ، هو خاصية مميزة للمركب (تحليل نوعي) ، ويتناسب الحجم تحت كل قمة مع تركيز المركب (تحليل كمي) . وقد سبق وصف تفاصيل طرق تعيير الكروماتوجرام في الفصل الثاني والعشرين .

وفي كروماتوجرافيا الغاز التي ستعرض لها في الفصل الرابع والعشرين ، يجب أن يكون للمركبات العضوية ضغط بخاري ذوقية ، قبل أن يمكن استخدام هذه الوسيلة لفصلها . وهذا يحدد استخدام كروماتوجرافيا الغاز الى ١٠٪ فقط من المركبات العضوية المعروفة . وعلى العكس من ذلك ، فان طرق (HPLC) نستخدم لفصل جميع الجزيئات العضوية وكلا الوسيلتين ، يعطيان المحلل الكيميائي طرقا ، لتحديد معظم المخالط البسيطة والمعقدة للمركبات العضوية ، ليس على مستويات المقادير الكبيرة فقط ، بل أيضا على مستويات المقادير الضئيلة جدا .



الشكل ٢٣ - ٨ : أمثلة لكروماتوجرافيا السائل ذات الأداء العالي . (أ) فصل بعض مركبات البنزوديازيبينز benzodiazepines . العمود : ١ × ٩ مم من مادة Durapak-OPN ٣٦ - ٣٧ ميكرومتر (μm) ، عامل التصفية هكسان - ايزوبروبانول بمعدل تدفق ١ مل / دقيقة ، العينة الكلية ٨ ميكروجرام (μg) (ب) فصل بالطور العكس للمركبات الأروماتية متعددة الحلقات . العمود : ١ × ٢١ مم من مبهر هيدروكربوني على عبوة زيباكس ٣٧ Zipax 37 ، واستخدام الماء - الميثانول كعامل تصفية . (نقلا عن

J.J. Kirkland, "Modern Practice of Liquid Chromatography" Wiley Interscience, New York, 1971)

- ١ - اذكر العوامل الهامة التي يجب السيطرة عليها عند تحضير عمود لاستخدامه في كروماتوجرافي العمود .
- ٢ - اشرح سبب ان الذائبة هي العامل المسيطر في كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود اكثر منها في كروماتوجرافي الامتزاز بالعمود .
- ٣ - اقتراح تجربة او مجموعة تجارب تبين الفروق بين قوة الامتزاز بين الالومينا والسيليكا جل .
- ٤ - يمكن تصنيف الالومينا تبعاً لكمية الماء التي تحتويها (درجة التنشيط) . اقترح طريقة لتصنيف الالومينا .
- ٥ - اقترح ترتيب امتزازي لخليط من اورثونيتروانيلين o-nitroaniline
مينانيتروانيلين m-nitroaniline
بارانيتروانيلين p-nitroaniline
- ٦ - اى من نظم التنصيف التالية نتوقع ان يعطى ظروف فصل بالتنصيف افضل في كروماتوجرافي الامتزاز بالعمود ؟
أ . كلوروفورم او ايثانول
ب . (١ : ١٠) كلوروفورم - ايثانول او (١ : ١) كلوروفورم - ايثانول
ج . كلوروفورم او هبتان
د . (١ : ١٠) كلوروفورم - هبتان او (١ : ١٠) كلوروفورم - هبتان
هـ . (١ : ١) بيريدين - ماء او (١ : ١) ايثانول - ماء .
٧ - صف طريقة لتشريب ساند خامل بطور ثابت .
- ٨ - ما هي كروماتوغرافيا الطور المتعكس ؟
- ٩ - عند فصل خليط من مركبين بواسطة كروماتوغرافيا العمود حيث اخذ المكونين موجود عن مستوى اثار (ضيل جدا) ، هل من الافضل للمركب الموجود بكميات ضئيلة جدا ان يظهر اولاً او ثانياً من العمود ؟ ولماذا ؟
- ١٠ - اقترح تصميمها عاماً لمقياس الفلورة Fluorometer يمكن ان يستعمل للكشف عن الفلض الخارج من العمود .
- ١١ - لماذا يجب التحكم في معدل التدفق في الفصل بالعمود ؟

الفصل الرابع والمثرون كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

INTRODUCTION

مقدمة : Introduction

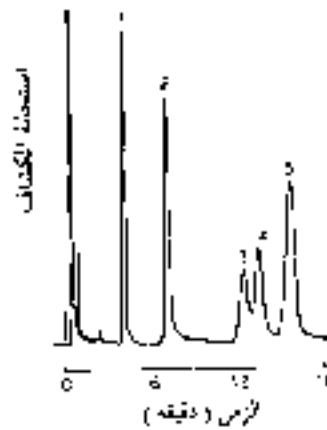
كروماتوغرافيا الغاز وسيلة لفصل مكونات خليط ، وهي في الحاة الغازية ، وذلك أثناء مرور العينة على سائل ثابت ، أو طور صلب . ويتم الفصل ، كنتيجة للاختلافات في التفاعلات ، بين مكونات العينة والطور الثابت . ومع أنه قد أُخبر عن عمليات فصل للطور الغازي عن طريق الامتزاز مع مطلع القرن العشرين ، إلا أنه لم يتحقق المعنى الحقيقي ، وقدر كروماتوغرافيا الغاز حتى عام ١٩٥٢ . ومنذ ذلك العام ، طُورت كروماتوغرافيا الغاز إلى أن أصبحت الآن مطبقة تقريباً على كل مجال من مجالات العلوم الكيميائية والبيولوجية . وللطريقة عدة مزايا ، فيمكن استعمالها لتحليل النوعي والكمي ، كما أن وقت التحليل قصير ، والجهاز بسيط ، وتتمتع بحساسية عالية ، وأخيراً يمكن تطبيقها على حوالي ٦٠٪ من المركبات العضوية المعروفة للآن.

ويمكن إعطاء العديد من الأمثلة ، لبيان مزايا هذه الطريقة لفصل المركبات . فعمليات الفصل الصعبة جداً ، أو المستحيلة عملياً ، بطرق أخرى ، يمكن أن تكون بسيطة ومباشرة باستخدام كروماتوغرافيا الغاز . فالفصل الناتج لامتزاقات سيس وترانس (cis and trans isomers) ، أو لنظائر الأكسجين ، أو للمبيدات الحشرية ، يتطلب فقط اختيار العمود ، والظروف المناسبة لكل حالة .

سيتم وصف كروماتوغرافيا الغاز في هذا الفصل من الوجهة التجريبية ، لهذا سيتم عرض الكروماتوغرام ، والجهاز والعوامل التي تؤثر على الفصل .

الكروماتوغرام وتفسيره The Chromatogram And Its Interpretation

بعد أن يتم الفصل بالتصفي لمكونات الخليط من العمود ، تمر هذه المكونات مباشرة في الكاشف ، وترسم استجابة الكاشف بدلالة الوقت ، أو حجم الغاز الناقل ، على مسجل يحفظ بياني يمكن انتزاعه . وهذا الرسم هو كروماتوغرام الغاز ، ويظهر الشكل (١-٢٤) مثالا لذلك . ويجب ملاحظة سمتين هامتين في هذا الكروماتوغرام ، الأولى ، أن مكونات تفصل من العمود على فترات زمنية مختلفة بعد الحقن ، وتسمى هذه الفترة بـ زمن الاستبقاء (retention time) t_R ، وهي مقدار ثابت ، إذا بقيت جميع ظروف الفصل كما هي عند إعادة الحقن ، وهكذا ، يكون هذا هو أساس التحليل النوعي ، لأنه يمكن مقارنة زمن الاستبقاء لمادة معلومة بـ زمن الاستبقاء ، تحت نفس الظروف ، للمادة المجهولة . كذلك ، يمكن أن يمثل المحور السيني للكروماتوغرام حجم الاستبقاء V_R ، حيث V_R هي حاصل ضرب زمن الاستبقاء في معدل تدفق الغاز الناقل . أما السمة الثانية ، فتعتبر أساساً للتحليل الكمي ، ذلك أن مساحات القمم تتناسب طردياً مع التركيز . فإذا حقنت مجموعة من المحاليل القياسية في الجهاز ، ويكون حجم كل قمة متناسباً مع كمية المادة . ويتم تحليل خليط مجهول ، بحسن حجم معلوم من المجهول ، ومقارنة القمة الناتجة بمنحنى التعبير . وقد سبق وصف الطرق التي تستعمل لقياس مساحة القمة في الفصل الثاني والعشرين .

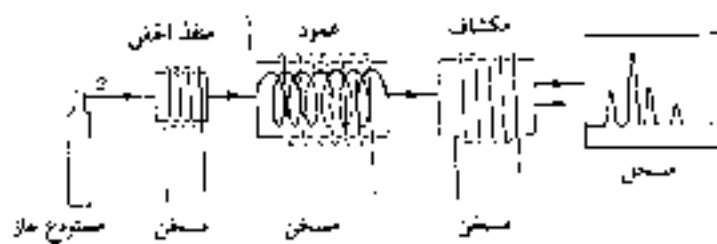


الشكل ٢٤-١ : كروماتوجرام غاز لأحماض دهنية ، (١) ميرستك Myristic ، (٢) بالميتيك Plumeric ، (٣) ستيرك Stearic ، (٤) أوليك Oleic ، (٥) لينوليك Linoleic .

[From K.Hammarstrand, Gas Chromatographic Analysis of Fatty acids ,Varian Aerograph Walnut Creek ,California, 1966]

الأجهزة Instrumentation

يبين الشكل (٢٤-٢) الأجزاء الرئيسية لجهاز كروماتوغراف الغاز (Gas chromatograph) وهذه الأجزاء هي : مستودع للغاز الناقل ، الذي يقوم بدور التطور المتحرك ، ومُنقذ للحقن لإدخال العينة ، وعمود ، وكاشف مع التوسيلة المناسبة لقراءة النتائج . يسري الغاز الناقل خلال الجهاز حاملاً العينة (في الحالة البخارية) التي يتم ادخالها بواسطة حقن ، خلال منقذ الحقن . يحدث الفصل في العمود ، بسبب تجزئة ، أو امتزاز مكونات العينة ، على السائل الثابت ، أو التطور الصلب ، على التوالي . وبعد الفصل ، يكشف عن كل من مكونات العينة ، بواسطة الكاشف بمجرد خروجها من العمود .



الشكل ٢٤-٢ : كروماتوغراف الغاز

الغاز الناقل : التطور المتحرك (الغاز الناقل) في كروماتوغرافيا الغاز هو عادة الهيليوم أو النيتروجين . ويستعمل هذان الغازان بكثرة لأنها يجمعان المتطلبات التالية :

- ١ . يجب أن يكون الغاز الناقل خاملاً .
- ٢ . يجب أن يكون الغاز الناقل رخيصاً لأن كميات كبيرة منه تستعمل .

٣ . يجب أن يسمح الغاز النازل للكاشف بالاستجابة بدرجة كافية .

وتستعمل اسطوانة الضغط العالي للغاز كخزان للغاز . ويتصل بالاسطوانة منظم للضغط ، ليخفض ويتحكم بتدفق الغاز خلال العمود ، ويتصل بهذا المنظم مقياس لتدفق (Flow Meter) ليتحكم بمعدل تدفق الغاز .

منفذ الحقن : يوضع منفذ الحقن بحيث يتم ادخال العينة مباشرة في الغاز النازل . وهو مصمم للحقن اللحظي ، وبخبر العينة ، بحيث يتم ادخالها في الحال في العمود . والمنفذ مصمم من كتلة ثقيلة يمكن الحفاظ عليها عند درجة حرارة مرتفعة ، ويحتوي على غشاء مرن تحقن العينات من خلاله .

يمكن بسهولة أن تحقن عينات صلبة ومائنة وغازية خلال منفذ العينة ، بواسطة محقن مُعَيَّر . فلحقن الغازات ، يستعمل محقن محكم سعة (٠.٥-١.٠ ملم) . او بطريقة بديلة ، تستعمل عروة للعينة حيث يمرر الغاز اولاً في حجرة معروفة الحجم ، ثم باستعمال صمامات يمرر في تيار الغاز النازل .

ويتم ادخال السوائل نقية أو كمحاليل بواسطة محاقن سعة (٠.١-١.٠ ميكرو لتر. µl) . ثم تسحب العينة بواسطة المحقن عدة مرات للتأكد من طرد أية فقاعات غازية ثم تحقن بسرعة كبيرة في مجرى الغاز .

اما المواد الصلبة فيمكن ادخالها بطريقتين : الاولى ، بإذابة المادة في المذيب المناسب (إذا وجد) ثم حقنها كمحلول . والثانية ، بأن تحقن المادة الصلبة مباشرة بواسطة محقن خاص . وهو مصمم بحيث أن المادة الصلبة تعلق عند نهاية المحقن بطريقة «التقر» Tapping . تحقن العينة بعدئذ مباشرة خلال الغشاء بواسطة كبّاس . وتعتبر المشكلة الرئيسية في هذه الطريقة انها تعاني من عدم امكانية تكرارها لأن كمية العينة المأخوذة بواسطة المحقن لا يمكن قياسها بدقة .

والعينات التي لا يمكن تبخيرها تماماً بسرعة عند درجة حرارة التشغيل للجهاز يجب أن لا تحقن في منفذ الحقن لاسيما لن تتحرك بكميات ذات قيمة . وإذا تكرر حقن مثل هذه العينات فسبب اغلاق منفذ الحقن ، او تحريب العمود ، او تغيير خواص استجابة الكاشف . والعينات ذات الضغط البخاري المنخفض يمكن ان تحول كيميائياً الى مركبات لها ضغط بخاري أعلى ، وهذه المشتقات يمكن ان تحقن في اجهاز . وهذه وسيلة شائعة ومنافعة جداً لاسيما تزيد من عدد المركبات التي يمكن فصلها بكروماتوغرافيا الغاز . لذلك ، نرى ان طوائف من المركبات مثل الاحماض الامينية والدهون والملمرات ذات الوزن الجزيئي المرتفع ، وكلها في العادة ليست متطايرة جداً ، يمكن ان تفصل بعد تحويلها الى مركبات متطايرة . فمثلاً ، الاحماض العنصرية ذات الضغط المنخفض يمكن ان تحول الى كلوريدات حمضية ذات درجة غليان منخفضة ، او مركبات الستيريونيدات steroids يمكن ان تُسَيَّلَ Silylated او ايونات المعادن التي يمكن ان تحول الى معقدات مع هكسا فلورو ايسيتيل اسيتون Hexafluoroacetyl acetone . وفي جميع الحالات فإن ضغط البخار للمركب المشتق اعلى بكثير من ضغط البخار للمركب الاصلي .

العمود :

ان اختيار عبوة العمود في كروماتوغرافيا الغاز ، يشكل الاساس لعملية الفصل . يتكون العمود عادة من أنبوبة من الصلب ، غير المقابل للصدأ ، أو النحاس (القطر الخارجي $\frac{1}{8}$ بوصة ، أو $\frac{1}{4}$ بوصة ، أو $\frac{3}{8}$ بوصة) ، مجهزة إما بمادة صلبة [في حالة كروماتوغرافيا غاز-صلب (GSC)] ، أو سائل يغطي مادة صلبة خاملة [في حالة كروماتوغرافيا غاز-سائل (GLC)] . ويوضع العمود داخل فرن ، يمكن التحكم في درجة حرارته (٢٥-٤٠٠°م) . وتستعمل الانابيب الزجاجية كثيراً للتعامل مع العينات البيولوجية ، أو المركبات التي يمكن ان تتفاعل مع النحاس ، أو مع الصلب غير المقابل للصدأ .

يتم اعداد عمود (GSC) بأخذ أنبوبة مستقيمة ذات طول مطلوب (٣-١٢ قدم) وبقطر معين ، وملئها بالمادة المناسبة ، بعد سداده إحدى نهايتها بواسطة صوف الزجاج . ثم يوضع قمع على النهاية الأخرى ، وتضاف المادة المعبأة بواسطة هزازة Vibrator حتى يمتلئ العمود ، ثم تسد هذه النهاية ، وتلف بحيث يمكن وضعها في فرن الجهاز . ويتم تكييف العمود بتسخينه عند درجة حرارة محددة* (وذلك مع مرور الغاز الناقل) لازالة المواد الغريبة . وتستغرق عملية التكيف عادة ٦-١٢ ساعة .

أما عمود (GLC) فيتم بطريقة تختلف قليلاً لأنه يجب تغطية الساند الخامل بطبقة منتظمة من سائل ذي درجة غليان مرتفعة . وعموماً ، يتم ذلك بإذابة وزن معلوم من الطور الثابت في مذيب متطاير ثم إضافة الكمية المطلوبة من العبوة الخاملة إلى المحلول . ثم يزال المذاب مع استمرار رج الخليط . وبعد ان يتم تبخير كل المذاب تعبأ الطبقة المغطاة بانتظام في العمود ويتم تكييفها . يمكن ان توصف العبوة بالنسبة المثوية للطور السائل (جم سائل / جم ساند) . يمكن استعمال أعمدة شعرية ذات أقطار $\frac{1}{8}$ بوصة أو أقل وأطوال تصل إلى ٢٠٠ قدم أو أكثر . ولا تعبأ هذه الانابيب وإنما تغطي الجدران الداخلية بطبقة من السائل . لذلك ، فهي تستعمل في كروماتوغرافيا التجزئة . وميزة هذا النوع من الأعمدة انها تعطي درجة عالية من الكفاءة (ارتفاعات الصفيفة صغيرة) . إلا ان هذا يتبعه تضحية في قدرات التحميل مما يعني ان عينات صغيرة فقط يمكن استعمالها بكفاءة .

اختيار الطور والساند :

لاختيار النظام الصحيح لفصل خليط ، يجب اعطاء المزيد من العناية إلى ثبات العمود تجاه مكونات الخليط ، لأنه اذا تفاعل العمود مع المركبات المحقونة فيه تنتج قمم غير صحيحة ، وحيود في استجابة الكشف ، كما يمكن ان يتسبب تحريب للجهاز .

وعموماً ، يكون للمواد المذرة المفيدة في (GSC) مساحات سطوح كبيرة جداً أو مستوى عال من السامية وميكانيكية الاستعمال التحريبي في (GSC) أقل تعقيداً منها في (GLC) . ولكن اساليب (GSC) هي الأقل استعمالاً لأنها محدودة لفصل الغازات الدائمة والمركبات غير القطبية ذات الوزن الجزيئي المنخفض . فمثلاً ، يمكن فصل النيتروجين والأكسجين بعمود من منخل جزيئي عند درجة حرارة الغرفة . أما بالنسبة لمركبات ذات وزن جزيئي أكبر أو مركبات قطبية فيلاحظ تذبذب زائد جداً .

* يكتيف العمود بتسخينه عند درجة حرارة أعلى من درجة الاستعمال العادي ولكن أقل من الدرجة التي يمكن ان يشعل عندئذها العمود أو يتغير .

يتوافر عدد غير محدود من السواند الخاملة ، والطور الثابتة السائلة في (GLC). وعموماً ، يجب أن تحقق الشروط التالية ، في الطور السائل ، حتى يتحقق فصل مقبول :

- ١ . يجب أن يكون مذيباً جيداً لمكونات العينة .
- ٢ . يجب أن تكون قوة الاذابة للسائل مختلفة لكل من مكونات العينة .
- ٣ . يجب أن يكون للطور السائل ضغط بخاري منخفض جداً .
- ٤ . أن يكون ثابتاً حرارياً .
- ٥ . أن يكون خاملاً كيميائياً تجاه العينة .

ويتم اختيار ساند العمود المناسب والطور السائل غالباً على أساس التجربة والخطأ ، أو من خبرة سابقة (استشارة التكتابات المنشورة عن كروماتوغرافيا الغاز) . وحديثاً ، بذل مجهود كبير في اتجاه وضع الاعتبار على قاعدة أساسية أكثر . ذلك ، أنه يبدو ، أن الاعتبار الرئيسي يعطي لمقطبة الطور الثابت ، والخليط المراد فصله ، وكقاعدة عامة ، فإن أفضل فصل يمكن الحصول عليه عندما ، يكون الطور السائل تركيباً مشابهاً للمكونات التي يتم فصلها . فمثلاً ، لفصل مجموعة من الهيدروكربونات ، فإن الطور السائل غير القطبي بالمرّة ، مثل زيت السيليكون سيؤدي إلى أحسن النتائج . ومن ناحية أخرى ، إذا كان يراد فصل خليط يحتوي على ماء وميثانول فإن طوراً سائلاً نصف قطبي يكون مطلوباً في مثل هذه الحالة . وللمخاليط المحتوية على جزيئات مختلفة القطبية ، فإن أكثر من عمود ، يجب أن يستعمل ، وبين الجدول (١-٢٤) بعضاً من الأطوار السائلة الأكثر شيوعاً وتطبيقاتها .

الجدول ١-٢٤ : قائمة جزيئية للأطوار الثابتة وتطبيقاتها :

الطور الثابت	التطبيق
اديونيتريل	Adiponitrile
ابيرون ل	Apiezon L
	كحولات ، واندريدات ، وكيتونات اروماتية واحماض دهنية ، ومبيدات حشرية
اسفالت	Asphalt
شمع العسل	Beeswax
كاربواكس ٢٠٠	Carbowax 200
كاربواكس ٢٠ م	Carbowax 20 M
	كحولات ، ومركبات اروماتية ، وغازات ، ومركبات هالوجينية ، ومبيدات حشرية .
مطاط صمغ السيليكون	Silicone gum Rubber
	SE 30
	كحولات ، ومركبات اروماتية ، مركبات الصمغاء والبول ، وادوية وقطويات ، واحماض دهنية ، وغازات ، ومبيدات حشرية ، وسكريات ، وفيتامينات .

والغرض الأساسي للطور الصلب (أو الساند) هو تقديم ساند لتغطية الدقيقة المنتظمة من الطور السائل . ويجب أن يكون مسامياً ، وله مساحة سطح كبيرة ، وخاملة ، وله قوة ميكانيكية ، ومستظلاً من حيث حجم الجسيمات . وقد

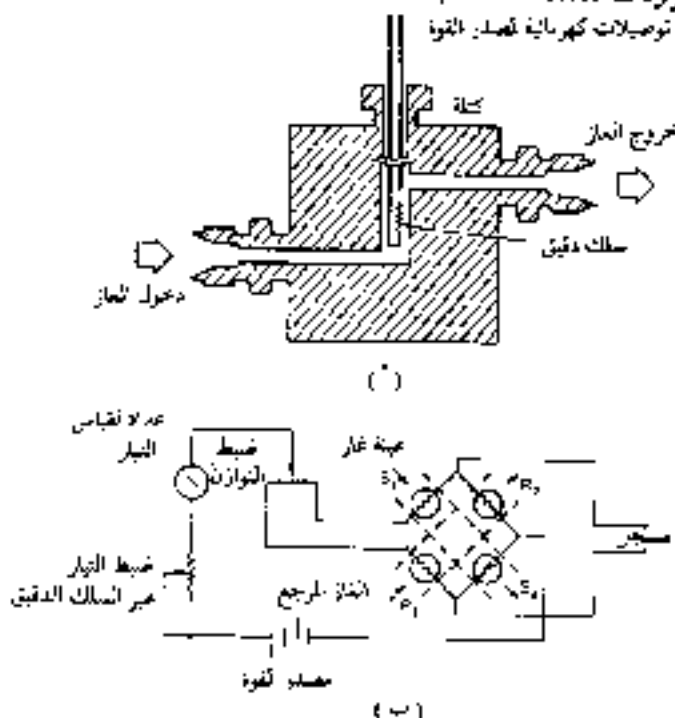
يكون أكثر الاطوار الصلبة استعمالا هو التراب الدياتومي Diatomaceous earth المعروف باسم كزجر وهو متوافر تحت اسماء تجارية مختلفة تبعا للمعالجة التحضيرية (وما اذا كان مغسولا بحامض او قاعدة او بمحلول متعادل) وصفات فيزيائية معينة . سواند اخرى وموزعوها مبينة في الجدول (٢-٢٤) .

الجدول ٢-٢٤ : سواند صلبة لكروماتوغرافيا الغاز :

(Johns Manville)	Chromosorb W	كروموسورب W
(Johns Manville)	Chromosorb P	كروموسورب P
	Firebrick	طوب حراري
(Analabs)	Anachrom U	اناكروم U
(Analabs)	Anachrom A	اناكروم A
(Waters Associates)	Porapak Q	پورباك Q
	Glass beads	كرّيات زجاجية

المكشافات :

بالرغم من وجود العديد من المكشافات لمراقبة الفيض الخارج من عمود كروماتوغرافيا الغاز الا انه سنبأقش فقط ثلاثة مكشافات : مكشاف التوصيل الحراري thermal conductivity detector ومكشاف تأين اللهب flame ionization detector ومكشاف التقاط الإلكترونات electron capture detector .



الشكل ٢-٢٤ : مكشاف التوصيل الحراري وفنطرة وينستون . (أ) خلية الكشف ، (ب) فنطرة وينستون .

[From H.M.NcNair and E.J.Ronelli: "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969]

وعموما ، فإن المكشفات يجب ان تتوافر فيها بعض المتطلبات المعينة لكي تصنع لان تكون مفيدة كأجهزة مراقبة . ومن هذه المتطلبات : الحساسية ، والثبات ، والعمر المعتدل ، والاستجابة الخطية على مدى من تركيبات العينة . ويعتق كل من مكشاف التوصيل الحراري ومكشاف تأين الغازات ، ومكشاف التقاط الالكترونات هذه المتطلبات . ويعمل مكشاف التوصيل الحراري على اساس فكرة ان الجسم الساخن يفقد حرارته بمعدل يحدده تركيب الغاز المحيط . وعلاوة على ذلك فان معدل فقد الحرارة هو مقياس لتركيب الغاز . وبين الشكل (٢٤ - ٢٣) نموذجا لمكشاف التوصيل الحراري .

ويصنع السلك الدقيق في المكشاف من مادة ذات مقاومة كهربائية ، تختلف كثيرا باختلاف درجة الحرارة . فعند التشغيل ، يسخن هذا السلك بمرار تيار كهربائي ثابت خلاله وتحدد درجة حرارته (غالب اعلى بمئة درجة مئوية من الكتلة المحيطة به) ، بواسطة التيار المستخدم والغاز المحيط . فاذا كان الغاز الناقل النقي ، مثل الهيليوم ، متدفقا حول السلك تحت ظروف ثابتة فإن اتفقد في درجة الحرارة ثابت ، وبالتالي تبقى درجة حرارة السلك ثابتة . وفي الغازات ذات التوصيل الحراري المرتفع يحدث تغير كبير في درجة الحرارة . ولذا كان التوصيل الحراري يزداد بنقص الوزن الجزيئي فإن الغازات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل الهيدروجين تعتبر مثالية كغازات ناقلة عند استعمال كاشف التوصيل الحراري .

واذا كان تركيب الغاز حول السلك متغيرا كما يحدث عند ظهور احدى قسم العينة من العمود ، تتغير درجة حرارة السلك مما يسبب تغييرا في المقاومة الكهربائية للسلك يتم قياسه وتسجيله في النهاية على المسجل .

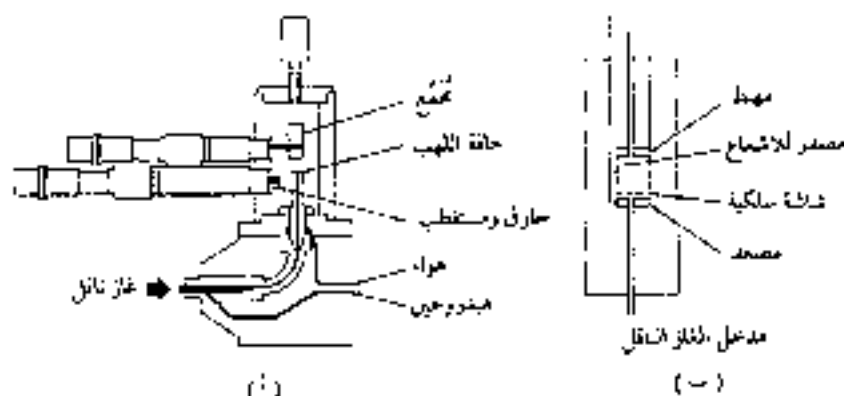
تتضمن دائرة قنطرة وينستون* لقياس المقاومة ويصور الشكل (٢٤-٢٣) الدائرة المستعملة في خلية التوصيل الحراري . وعند استعمال الدائرة يمر غاز الهيليوم النقي (قبل وصوله الى منفذ العينة) خلال الخلية المرجع (وهي خلية توصيل حراري) ، ثم خلال منفذ العينة الى العمود وبعد ذلك خلال خلية العينة (وهي خلية توصيل حراري أخرى) . فاذا كان الغاز اثار في الخليتين بقيا تكون القنطرة في حالة اتزان . اما اذا مرت قمة العينة في خلية العينة تخرج القنطرة عن حالة الاتزان ، والدائرة الكهربائية مصممة بحيث انه تولد اشارة تعيد الخلية الى حالة الاتزان . وهذه الاشارة هي التي تسجل في النهاية .

تزداد حساسية كاشف التوصيل الحراري بعوامل عدة هي : زيادة التيار اثار في السلك ، وخفض درجة حرارة الكتلة المحيطة بالسلك ، واستعمال غاز ناقل ذي توصيل حراري عال (He) ، وأخيرا تخفيض معدل تدفق الغاز الناقل المستعمل .

اما مكشاف تأين اللهب فيتكون من لب هيدروجين وهواء في مجال اكتروستاتي ، وبين الشكل (٢٤-٢٤) نموذجا لذلك . فعند دخول الغاز الناقل المحتوي على العينة الى الموقد يختلط بالهيدروجين والهواء ، فاذا كانت العينة عضوية (وليست متأكسدة كليا) فانها تحترق في اللهب ويتبع عن احتراقها اجزاء ايونية (ion fragments) والكثرونات حرة وهي

* دائرة قنطرة وينستون تستعمل كثيرا في الاجهزة التعليمية ومن الممكن اجراء تغييرات كثيرة فيها .

بدورها تتحول إلى تيار كهربائي . لذلك ، يكون التغير في التيار ، المقاس بواسطة مجموعة من الأقطاب ، متناسبا مع تركيز العينة . ولما كان المكشاف يستجيب فقط لذرات الكربون المؤكسدة فإن الزيادة في عدد ذرات الكربون في المخزى ينتج عنها أحد الأدق للكشف .

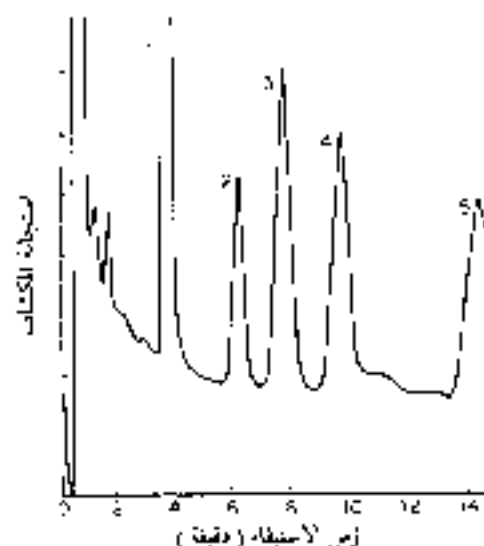


الشكل ٤-٢٤: (أ) مكشاف تأثير اللهب و(ب) مكشاف التفاضل الإلكترونيات

[From H.M.Menair and E.J.Bonell; "Basic Gas Chromatography" Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]

ويعمل مكشاف التفاضل الإلكترونيات على أساس امتصاص الإلكترونات بواسطة المركبات التي لها طاقة إلكترونية Electron Affinity ، أي أنه يجب أن يكون في المركب عنصر أو مجموعة ذات خاصية اجتذاب الإلكترونات -Electronegativity ، فحيث أن للكنور كفاءة عالية لالتقاط الإلكترونات فإن هذا المكشاف يستعمل بطريقة روتينية لمراقبة المبيدات الحشرية في البيئة حيث يستطيع أن يكشف عن وجود كميات صغيرة جدا (نانوجرام - ١٠^{-٩} جرام) من المبيدات الحشرية المحتوية على كلور في الظروف العادية .

ويصور الشكل (٤-٢٤ ب) الأجزاء الرئيسية في المكشاف . فهو يتكون من مصدر مشع يطلق الإلكترونات ، ومهيط يرد الإلكترونات ، ومصدر وشاشة سلكية تجمع الإلكترونات . فعند دخول مركب إلى حجرة الإشعاع تمتص الإلكترونات ويلاحظ حدوث نقص في التيار عند المصدر . وإذا زاد تركيز العينة يلاحظ حدوث نقص في التيار تبعاً لذلك . وبذلك ، فإن المكشاف يستجيب لتغيرات في كمية العينة الخارجة من العمود . ويُسمى الشكل (٤-٢٤) كروماتوغرام لمجموعة من المبيدات الحشرية حيث استعمل مكشاف التفاضل الإلكترونيات ، ويجب ملاحظة أنه يمكن الكشف عن كميات أقل من ١ نانوجرام (ng) بسهولة . يدون الجدول (٣-٢٤) معالم كل من مكشاف التوصيل الحراري ، وتأين اللهب ، والتفاضل الإلكترونيات . فالمكشافات الأولى يستجيبان لجميع المركبات العضوية (مكشاف تأين اللهب لا يستجيب لمركبات الكربون الكاملة الأكسدة) وبالتالي يستعمل هذان المكشافان بشكل واسع . وللحصول على حساسية أكبر يستعمل مكشاف تأين اللهب أفضل من كاشف التوصيل الحراري . أما مكشاف التفاضل الإلكترونيات فحيث أنه يستجيب فقط للمركبات المحتوية على ذرات ذات خاصية اجتذاب الإلكترونات ، لذلك فاستعماله محدود للكشف عن هذا النوع من المركبات . ومن خواصه المحددة أيضاً أن استجابته ليست خطية أساساً (الواقع أن مدى الاستجابة الخطية بدلالة التركيز هو مدى ضيق تماماً) . وفي الجدول (٣-٢٤) يوجد أيضاً مسح للعديد من المكشافات ذات الاستعمالات الخاصة في كروماتوجرافي الغاز .



الشكل ٥-٢٤: كروماتوجرام غاز لمركبات (١) lindane (٢) heptachlor (٣) aldrin (٤) Dieldrin (٥) heptachlorepxide. تم الفصل عند درجة ١٨٠ م° باستخدام عمود SE 30. وقد كان وزن كل مكون ٥٨٢٤ ر. نانوجرام.

[From R.J. Gudzinowicz, "The Analysis of Pesticides, Herbicides, and Related Compounds Using the Electron Affinity Detector". Research Department, Jamel-Ash Company, Natick, Mass.]

الجدول ٣-٢٤: بعض المكافآت كروماتوجرافي الغاز :-

المكشاف	التخصص	أساس العمل	الحل الاذن في الكشف
التوصيل اخرازي	يستجيب لجميع المركبات	التغير في مقاومة المكشاف	١٠-٥٠ جم
تأين اللهب	يستجيب لمعظم المركبات	التغير في توصيل اللهب	١٠-١٠٠ جم
Ni^{63} التقاط الالكترونات	المركبات المهبطية	التغير في التأين بسبب النشاط الاشعاعي لعنصر Ni^{63}	١٠-١٢ جم
قياس شدة الضوء المنبعث	مركبات الكبريت والفسفور	انبعاث اللهب من SO_2, HPO_3	١٠-١٢ جم
توصيل هول الالكتروني	مركبات تحتوي على نيتروجين وهالوجين	التفكك الحراري للمركبات الى NH_3 و HCl الذويان في الماء	١٠-١٢ جم
التأين بتأثير الضوء	يستجيب لمعظم المركبات	تم قياس التغير في التوصيل بالتشعيع باستخدام الاشعة فوق البنفسجية والتغير في التوصيل	١٠-١٢ جم

بتحديد التفریق في كروماتوغرافيا الغاز كما في غيره من وسائل الكروماتوغرافيا ، بكفاءة العمود وبكفاءة الطور الثابت* . والأولى مقياس للتعرض الذي يتعرض له الطبقة أثناء مرورها في العمود . وعموما فلا تصميم العمود وظروف التشغيل تحدد مدى التعرض . ويعبر عن ذلك كمية الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية Height equivalent to a theoretical plate (HETP) أما كفاءة الطور الثابت فهي مقياس لتفاعل بين مكونات العينة والطور الثابت . وتعين الوضع النسبي لمكونات العينة في الكروماتوغرام . ويمكن تصور أهمية ذلك إذا علمنا ان المركبات التي لها نفس الضغط البخاري يمكن فصلها ايضا شريطة اختيار الطور الثابت المناسب . وقد تمت مناقشة كفاءة العمود وكفاءة الطور الثابت في الفصل الثاني والشعيرين . وفي كروماتوغرافيا الغاز تعتبر المعالم التالية ذات أهمية عملية يمكن تغييرها لتحسين كفاءة الفصل .

١ . حجم الجسيمات ومساحة السطح : تؤدي زيادة مساحة السطح او نقص حجم الجسيمات الى زيادة في عدد الصفائح النظرية ، الا ان ذلك يكون مصحوبا بنقص في معدل تدفق الغاز الناقل (عند نفس الضغط المستخدم) وعموما فان ٨٠/٦٠ شبكة Mesh حجم الجسيمات تستعمل في عمود ١/٨ بوصة .

٢ . معدل تدفق الغاز الناقل : يوجد معدل تدفق افضل يؤدي الى حد اقصى للكفاءة . ويتحدد هذا العامل فقط بطريقة تجريبية . فاذا كان معدل التدفق بطيئا جدا فإن القمم الخارجة ستميل الى ان تكون عريضة بينما اذا كان معدل التدفق سريحا جدا فإن القمم الخارجة لن تنفصل عن بعضها البعض .

٣ . نوع وكمية الاطوار الثابتة : يعتبر هذا المتغير عاملا اساسيا في تحديد كفاءة العمود . لذلك ، يجب اعطاء المزيد من العناية لاختيار الطور الثابت المناسب لانه اذا اختير السائل الخطأ لم يتم الحصول على فصل . وتؤثر كمية الطور الثابت على اداء العمود بطرق عديدة . فكلما زاد تركيز الطور الثابت ازداد عدد الصفائح النظرية في العمود ايضا . الا ان هذا لا ينطبق بدون حدود لان كثرة السائل تمل الى جعل الجسيمات متلاصقة بدقة مؤدية الى صفات غير مرغوب فيها في عبوة العمود . كما ان الزيادة الكبيرة في الطور السائل يمكن ان تؤدي الى تذبذب في الكروماتوغرام . وعموما ، يفضل التحميل الخفيف ومعظم الاعمدة تحتوي على ١-١٥٪ من الطور السائل .

٤ . طول العمود : كلما ازداد طول العمود ازداد عدد الصفائح النظرية . الا ان هناك تحديدا عمليا للطول بسبب المشاكل المتعلقة بتدفق الغاز والتي يمكن ان تنشأ مع الاعمدة الطويلة . لذلك ، يتراوح طول معظم الاعمدة بين متر واحد وعشرة أمتار (باستثناء الاعمدة الشعرية) .

٥ . قطر العمود : يزداد عدد الصفائح النظرية كلما نقص قطر العمود .

٦ . درجة حرارة العمود : نتحدد أقصى درجة حرارة تشغيل للعمود بواسطة الضغط البخاري للطور السائل ، والضغط البخاري للعينة ، وكفاءة الفصل . فيجب ان لا تكون درجة الحرارة مرتفعة بدرجة كافية لتبخير الطور الثابت

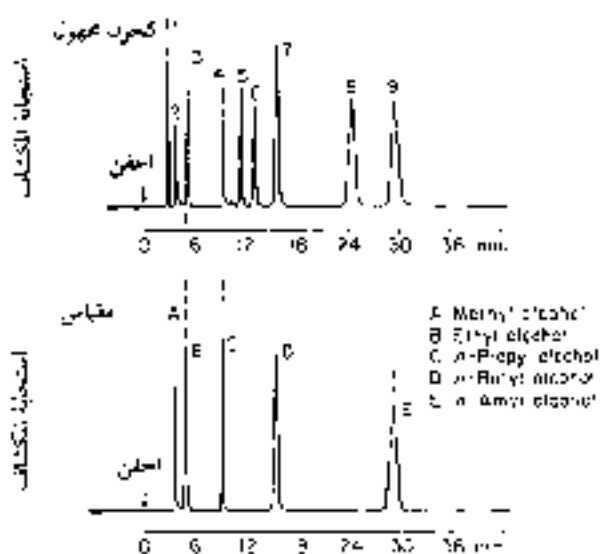
* تستعمل هنا عبارة «كفاءة الطور الثابت» اكثر من «كفاءة المذيب» لان الطور المتحرك عادة لا يتغير بخلاف كروماتوغرافيا السائل بالعمود حيث يتغير غالبا أثناء الفصل .

لان هذا يؤدي الى تخريب انتظام العمود . ومن ناحية اخرى ، يجب ان تكون درجة الحرارة عالية بدرجة كافية لابقاء العينة في الحالة البخارية . لذلك ، تضبط درجة الحرارة بحيث تعطي عددا كبيرا من الصفائح النظرية تؤدي الى افضل تفريق لمكونات العينة خلال فترة زمنية معقولة .

ومع الخبرة وتوافر جداول الفصل ، والاضمار السائلة ، والسوائد ، فإنه من الممكن التنبؤ بظروف الفصل وتوقع درجة معقولة من النجاح .

التحليل النوعي : Qualitative Analysis

يسمى التحليل النوعي بواسطة كروماتوغرافيا الغاز بطريقتين ، الاولى مبينة على المقارنة بين زمن الاستبقاء (أو حجم الاستبقاء) للمادة المجهولة بأزمة الاستبقاء (أو حجم الاستبقاء) لمجموعة من المواد القياسية Standards . اما الطريقة الثانية فهي مبينة على جمع كل قمة بمجرد خروجها من المكاشف ثم تشخيصها والتعرف عليها باستعمال اختبارات كيميائية وألية . فمثلا ، يمكن توجيه الفيض الخارج من العمود الى مطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectrometer او مطياف الكتلة Mass spectrometer . واذا استعملت نتائج الاستبقاء (أزمة أو حجم الاستبقاء) كوسيلة للتعرف ، فإنه من الضروري ضبط درجة الحرارة ، ومعدل التدفق بعناية ، حيث ان هذه الاعداد للمجهول ، وللمادة القياسية ، هي التي يتم مقارنتها . ولما كان للعديد من المركبات المختلفة نفس زمن الاستبقاء (أو حجم الاستبقاء) ، فإنه من الضروري استعمال عدة اعمدة ذات انتقائية مختلفة لتأكيد من ان المادة المجهولة هي في الواقع نفس المادة القياسية .



الشكل ٦-٢٤ : التعرف على مجهول بمقارنته بمقاييس .

[From H.M.McNair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]

ويصور الشكل (٢٤-٦) كروماتوغرام لخليط كحولي مجهول وكروماتوغرام مجموعة من الكحولات المعروفة تحت ظروف متشابهة . وهكذا ، يمكن بمقارنة الكروماتوغرامين التعرف على عدد من قمم المجهول . ويمكن تأكيد ذلك بجمع كل من القمم التي تم التعرف عليها وفحص كل منها بوسائل آلي .

التحليل الكمي Quantitative Analysis

يعتبر التطبيق الاساسي لكروماتوغرافيا الغاز هو في التحليل الكمي للغازات ، والسوائل ، والمواد الصلبة ، وجميعها تقريبا مواد عضوية . وقد بيع اكثر من ١٠٠٠٠٠ جهاز كروماتوغراف غذائي بواسطة موردي الآلات لهذه الغايات .

اما طرق تعيير الكروماتوغرام فقد نوقشت في الفصل الثاني والعشرين . ولطبيعة استجابة المكشاف ، يجب تطوير التعامل مع الاعداد . كذلك ، لان كروماتوغرافيا الغاز تعطي درجة عالية من الكفاءة والتفريق ، فيتم من الممكن استعمال مقياس داخلي (Internal standard) ، وسنناقش فيما يلي هذه التطورات المضافة .

التمسوية : في طريقة التمسوية Normalization نعين النسبة المئوية لتكوين بقاء مساحة كل قمة وقمة المساحات المنفردة على المساحة الكلية : وهنا يفترض ان كل القمم قد مرت من العمود بالتصفية المتساوية وان كل مركب نفس استجابة المكشاف . ويمكن التحقق من الفرض الاول باستعمال عدة اعمدة تختلف في قوة تفرقتها وذلك لفحص العينة . اما الفرض الثاني فمن الصعب بقيمه لان استجابة المكشاف ليست نفسها للمركبات المختلفة . اما اذا كانت المركبات متشابهة ، كمجموعة متشابهة مثلاً ، فيمكن ان يفترض ان استجابة المكشاف هي نفسها لجميع مركبات المجموعة . وفي الحالات الاخرى ، يجب استخدام تصحيح لاستجابة المكشاف . كذلك ، فإن طريقة تعيين استجابة المكشاف تختلف للمكشافات المختلفة ، وتفاصيل ذلك موجودة في مصادر أخرى* .

التعير المطلق لتفادي ضرورة تعيين استجابة المكشاف يمكن تعيين كميات دقيقة من العينة . يرسم منحني تعير للعلاقة بين مساحة القمة او ارتفاع القمة وتركيز العينة . يحقن المجهول بعد ذلك وتعين مساحة القمة او ارتفاع القمة ثم يتم الحصول على تركيز المجهول من منحني التعير . ويفترض في هذا النوع من التعير ان جميع معالم التجربة يمكن تكرارها بين المواد القياسية والمجهول . واهم النعائم الواجب تكرارها هي معدل التدفق واستجابة المكشاف .

المقياس الداخلي ان طريقة استعمال المقياس الداخلي Internal Standard في كروماتوغرافيا الغاز تشبه استعمالها في الاساليب الآلية الاخرى . ففي هذه الطريقة يضاف مقياس داخلي الى مجموعة من اوزان معلومة للعينة . وبعد حقن كل منها ترسم العلاقة بين النسبة بين مساحات القمم الخاصة بالعينات والقسم الخاصة بالمقياس الداخلي وبين نسبة اوزانها حيث يجب ان ينتج منحني تعير داخلي . ولتعيين وزن مجهول ، يضاف وزن معلوم من المقياس الداخلي الى وزن معلوم من المجهول ثم يحقن الخليط في جهاز الكروماتوغراف . وبعد ان تعين مساحتا القمتين والنسبة بينهما يتم الحصول على وزن المجهول من منحني التعير .

*H. M. Mc Nair and E. J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian aerograph, Walnut Creek, Clifornia, 1969.

D. W. Grant, "Gas-Liquid Chromatography" Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.

J. Novak, "Quantitative Analysis by Gas Chromatography, " M. Dekker, Inc., New York, 1975.

ان المزايا الرئيسية للتفيس الداخلي كطريقة تعبير تكمن في انه يعوض عن التغيرات الطفيفة في استجابة المكشاف او المعاملات الالية او في الكميات المحققة لأن نسبة المساحة لن تتغير . اما التحديد الوحيد فهو في اختيار المقياس الداخلي حيث توجد متطلبات عامة يجب توافرها في المقياس الداخلي ليكون مقبولا وهي :

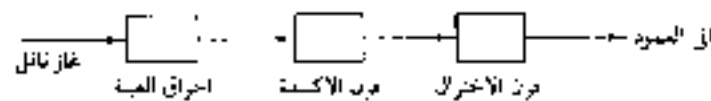
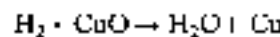
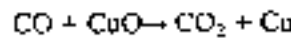
- ١ . ان تكون النضة الكروماتوغرافية للمقياس منفصلة عن القمم الاخرى .
- ٢ . ان تكون ازمة الاستبقاء لمكونات العينة والمقياس قريبة .
- ٣ . ان يكون تركيز المقياس تقريبا مساويا لتركيز المجهول .
- ٤ . ان تكون بنية المقياس مماثلة لبنية المجهول .

تطبيقات : Applications

تم تطبيق كروماتوغرافيا الغاز بنجاح ، على فصل مخاليط للعديد من المركبات العضوية ، وغير العضوية ، التي لها ضغط بخاري ملموس . وقد استفاد عمليا كل فرع من فروع المعرفة من هذه الطريقة المفصل والامثلة المذكورة في الجزء الباقي من هذا الفصل ، لا تصور فقط مجاز كروماتوغرافيا الغاز ، بل العديد من الاساليب التي وسعت تطبيقاتها .

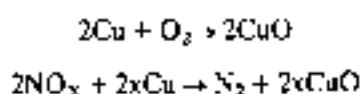
فالعديد من العينات ، توجد او يمكن تحويلها ، الى غازات دائمة ، وهذه يمكن فصلها بسهولة ، بواسطة كروماتوغرافيا الغاز ، عادة باستعمال فلور ثابت صلب ، اكثر من استعمال طور ثابت سائل . فمثلا ، يتطلب تشخيص المركبات العضوية لثانيا ، تعيين عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين فيها . وهذا يمكن عمله بواسطة كروماتوغرافيا الغاز الاوتوماتيكي ، حيث توزن العينة في قارب خاص بها (١٥-٧٠ جم) وتوضع في تجويف خاصة بها . ويبدأ قارب العينة بعوامل مؤكسدة مساعدة ويوضع في منفذ العينة ، ويختم في موضعه ، فيقوم الجهاز اوتوماتيكيا باحراق العينة لفترة زمنية محددة ، تنجرف بعدها النواتج (CO_2, H_2O, N_2) بواسطة الغاز النازل الى العمود الكروماتوغرافي .

يحدث احراق العينة في جو من الهيليوم ، ويتم امداد الاكسجين بالتحلل الحراري لثاني اكسيد النيتروجين . ويوضع عدد من انابيب التفاعل بين منفذ العينة والعمود ، حتى يتم التأكد من ان نواتج التأكسد هي الماء ، وثاني اكسيد الكربون ، والنيتروجين . ويبين الشكل (٢٤-٧) هذه الانابيب ، اما التفاعلات التي تحدث في انابيب التأكسد ، فهي :

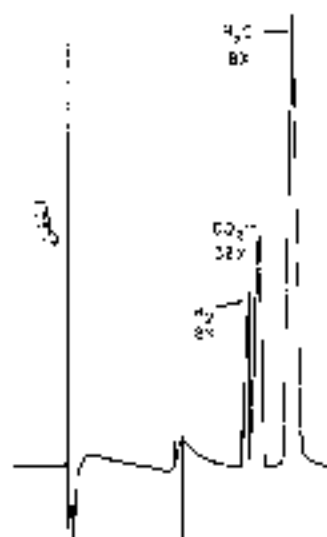


الشكل ٢٤-٧: شكل تخطيطي يبين المحلل الاوتوماتيكي للكربون ، والهيدروجين والنيتروجين .

ثم تنجرف الغازات الناتجة في فرن الاختزال حيث تتم إزالة الفائض من الأكسجين وتحترق أكاسيد النيتروجين إلى نيتروجين :

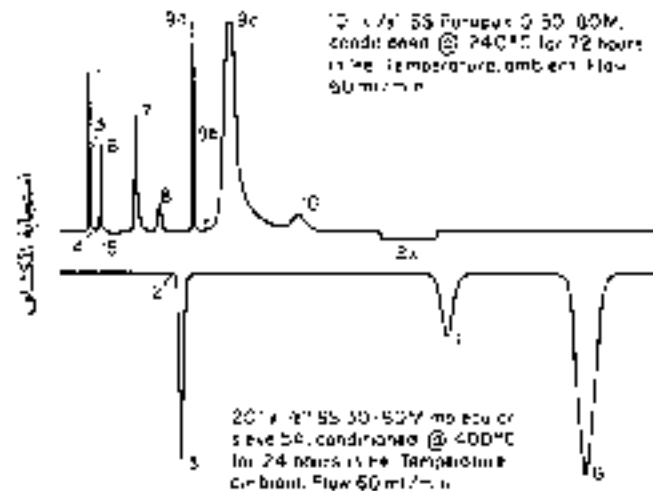


عندئذ ، يندفع غاز الفيلوم الناقل والمحتوي فقط على $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2)$ إلى عمود كروماتوغرافيا الغاز حيث تنفصل هذه المركبات ويكشف عنها . وتعين النسبة المئوية لكل عنصر بقياس الارتفاعات النسبية لكل قمة ، أما تعيير استجابة المكشاف لكل من المركبات الثلاثة فيتم بحرق مادة معروفة التركيب والصفة . ويصور الشكل (٨-٢٤) كروماتوغرام احتراق .



الشكل ٨-٢٤ : كروماتوجرام C-H-N نموذجي .

يتوفر تجارياً جهاز أوتوماتيكي متكامل ويدار بالكمبيوتر لتحليل $\text{N}, \text{H}, \text{C}$ حيث توزن العينات بواسطة ميزان أوتوماتيكي ميكروثي محمل على الجهاز ثم ينوى العمل الكمبيوتر المبرمج لإجراء عملية التحليل . ويوجد مقياس بعد كل عشرة عينات تقريباً . وبناء على نتائج المقياس يتولى الكمبيوتر تضبيط درجة حرارة العمود ، وتدفق الغاز ، وظروف الاحتراق ، ويعطى في النهاية قراءة مطبوعة العمود ، وتدفق الغاز ، وظروف الاحتراق ، ويعطى في النهاية قراءة مطبوعة نيب النسبة المئوية للكربون (%C) وللهيدروجين (%H) ، وللنيتروجين (%N) لكل عينة . ويتطلب كل تحليل حوالي ١٥ دقيقة ، لذلك ولما كان من الممكن تحليل ٤٠ عينة في الجهاز ، فإنه يستطيع العمل خلال المساء دون مراقبة . ويعمل هذا الجهاز لمدة أربع وعشرين ساعة في مختبرات الاختبار . كذلك يتم تحليل العديد من العينات الغازية الأخرى بشكل روتيني بواسطة كروماتوغرافيا الغاز . فمثلاً ، يمكن فصل وتعيين مكونات الهواء ، والغاز الطبيعي . وفي دراسات التلوث ، يمكن بواسطة كروماتوغرافيا الغاز ، المراقبة الروتينية للكربونات الرصاص Lead alkyls والمركبات متعددة للتواء Polynuclear hydrocarbons ، وأول أكسيد الكربون CO ، ونواتج الاحتراق من السيارات (وقد تم التعرف على ٧٥ مركباً حتى الآن) ، والألدهيدات والكيثونات المتطايرة ، وأكاسيد الكبريت والنيتروجين . ويمكن الكشف عن كميات صغيرة جداً بحدود (نانوجرام ng) باختيار المكشاف المناسب .

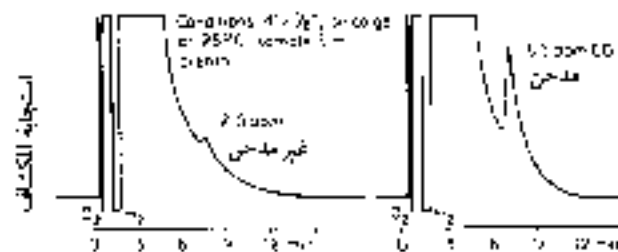


رقم القمة	1	2	3	4	5	6	7	8	9(a & b)	10
المركب	N ₂	Ar	O ₂	CO	NO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₆	
الكمية (ppm)	31	1	20	0	0.1	60	17	0.1	99.9	0

الشكل ٩-٢٤ : تعيين الشوائب في الايثيلين (C₂H₄) باستعمال كروماتوغرافيا الغاز ثنائية العمود .

[From H.M McNair and E.J.Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek California, 1969.]

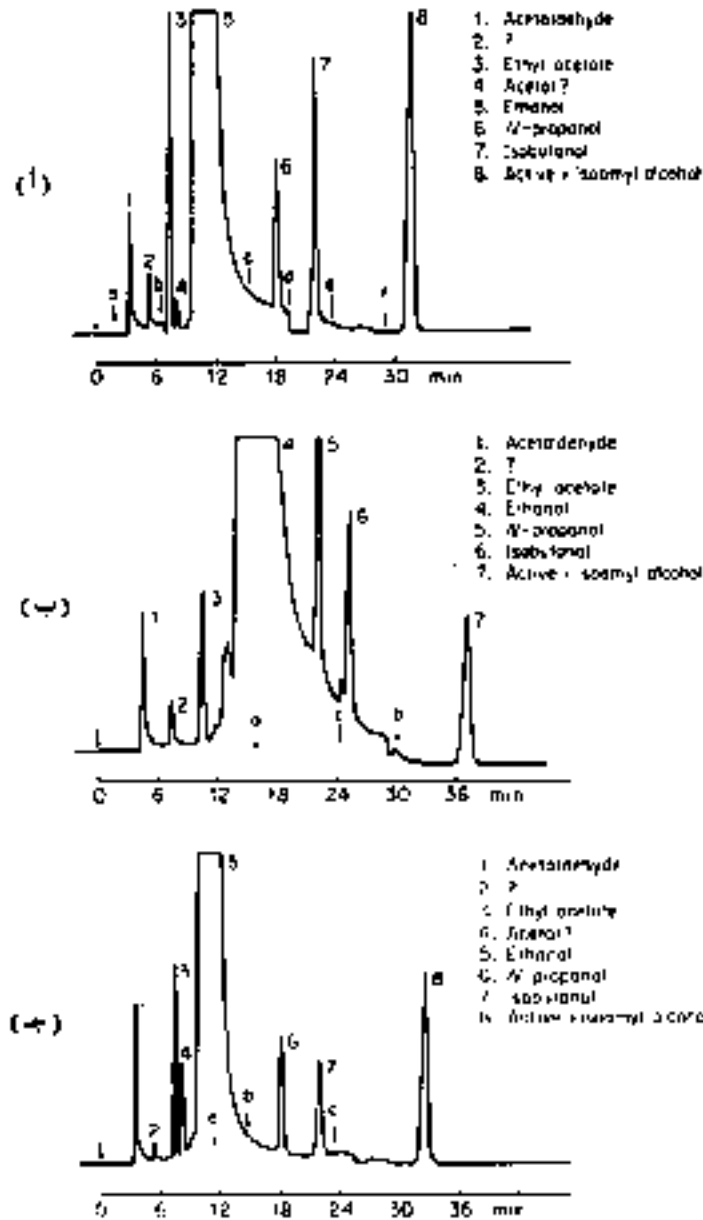
يصور الشكل (٩-٢٤) كروماتوغرام لفصل الشوائب (غازات دائمة) في الايثيلين . وكلا الكروماتوغرامين هو نتيجة تطوير في الجهاز حيث ادخل في مجرى الغاز ، وبعد منفذ العينة مفرق للمجري Stream splitter (١ : ١) فتؤدي كل ذراع من هذا المفرق الى عمود منفصل . وبذلك ، فإن كل حقنة تمر في عمودين مختلفين ويتم الحصول على فصل كامل . كما يجب ملاحظة ان درجة الحرارة المحيطة ، تسعمل لعمليات الفصل الخاصة بالغازات الدائمة . ويظهر الشكل (١٠-٢٤) هذه الكروماتوغرامات ، وما يتبعها من تعيين اول اكسيد الكربون في أنفاس المدخنين .



الشكل ١٠-٢٤ : تعيين كميات ضئيلة من اول اكسيد الكربون في الأنفاس .

[From H.M McNair and E.J.Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]

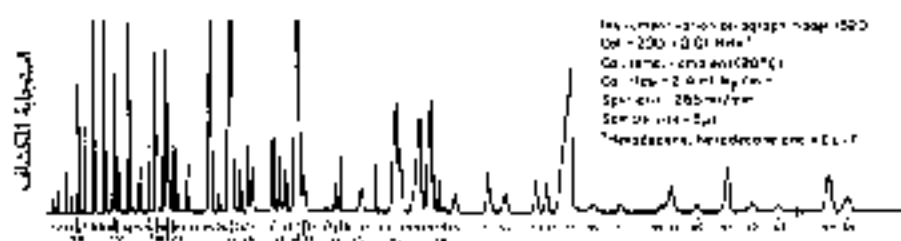
يفصل العديد من العينات الصلبة والسائلة المعقدة بسهولة بواسطة كروماتوغرافيا الغاز . فمثلا ، قد تم فصل بقايا المبيدات الحشرية والفطرية Pesticide and herbicide residues (انظر الشكل ٢٤-٥) ، ونواتج تفتير البترول ، والكربوهيدرات Carbohydrates ، والاحماض الدهنية Fatty Acids ، والفيتامينات ، والصمغ ، والمذيبات ، والزيوت الاساسية Essential Oils مثل زيت النعنع الخلفي ، والاطعمة ، والاطعمة المغشوشة Udderterd Foods . ويصور الشكل (٢٤-١١) كروماتوجرامات للعديد من المشروبات الكحولية حيث تم التعرف على المركبات العضوية الاكثر شيوعا ذات درجة الغليان الاقل . وفي انكبر من المشروبات الكحولية مثل النبيذ قد تم التعرف على اكثر من مائة مركب .



الشكل ٢٤-١١ : كروماتوجرامات غازية لمشروبات كحولية . (أ) Bourbon ، (ب) Vermouth ، (ج) Rum.
 From C.Scott,N.Hadden, and E.Bonelli. Analysis of alcoholic Beverages, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1966

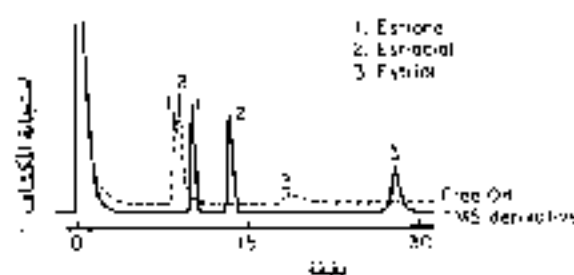
ينطلب فصل المخاليط المعقدة جدا استعمال عمود شعري في اغلب الاحيان ، فمثلا ، باستعمال طريقة هذا العمود امكن دراسة نواتج تقطير الزيت الخام بعتابة . فعليا ، ما يوجد كمئات من المركبات التي تم التعرف على العديد منها . ويصور الشكل (٢٤-١٢) فصلا لاجزى قطع تقطير الزيت الخام تم التعرف فيها على ٦٦ مركبا معظمها مركبات هيدروكربونية مشبعة تحتوي على ٩-١٠ ذرات كربون . ويمكن اجراء تطويرين آخرين معيدين هما : تحويل العينة الى احلى مشتقاتها وبرمجة درجة الحرارة . فلبعض المركبات ضغط بخاري منخفض وبالتالي ليس من السهل تصفيتها في كروماتوغراف الغاز . كما ان تلبعض الاخر من المركبات ضغط بخاري اقل من ذلك لدرجة انها لا توجد بشكل بخاري تركيز معقول في حدود درجات حرارة كروماتوغراف الغاز . ويمكن تحويل بعض هذه المركبات الى مشتقات لها ضغط بخاري ذو قيمة ، وعندئذ يمكن اجراء عمليات الفصل على المشتقات . وتعتبر عمليات تكوين الاسترات والنيقلا Silylation من التفاعلات الاكثر استعمالا لتحضير المشتقات . ويصور الشكل (٢٤-١٣) التحسن في التفريق بعد تحويل مركبات الستيروول Sterol المحتوية على مجموعة (-OH) حرة الى مشتقات تحتوي على مجموعة رباعي ميثيل السيليل .

Tetramethylsilyl derivatives or TMS derivative. (-OSi(CH₃)₄ group)



الشكل ١٢-٢٤ : فصل نواتج تقطير الزيت الخام على عمود شعري

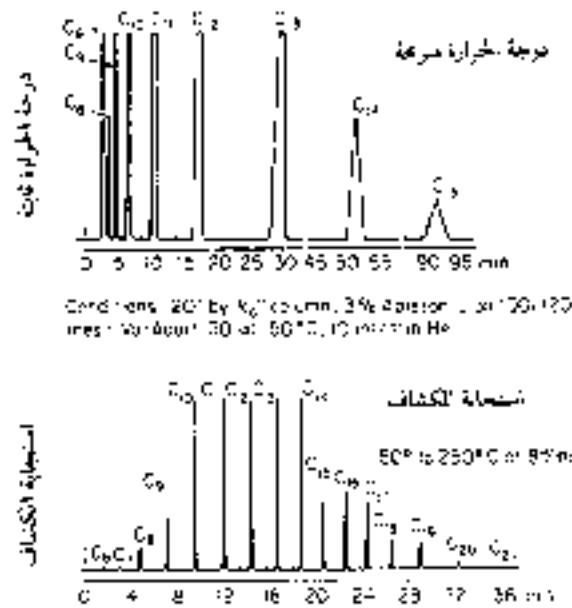
[From H.M.McNair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Vanan Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]



الشكل ١٣-٢٤ : مقارنة بين فصل الستيروولات كإستروجينات اسامية وعلى شكل مشتقات من رباعي ميثيل السيليل

TMS derivatives

[From A.E. Pierce, Silylation of Organic Compounds, Plenum, New York, 1968. Courtesy of Plenum Press.]



الشكل ٢٤-١٤: مقارنة بين الفصل بكموناتوغرافيا الغاز عند استعمال درجة حرارة ثابتة مع برمجة درجة الحرارة . وذلك لفصل مخلوط معقد من البارافينات .

From H.M McNair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.

اما برمجة درجة الحرارة فهي وسيلة تدرجية يتم فيها ادخال العينة في العمود عند درجة حرارة منخفضة (عادة درجة الحرارة المحيطة) ثم ترفع درجة الحرارة بمعدل مضبوط ومنظم الى درجة قصوى مقرر سلفا . وبالرغم من أن البرمجة غير الخطية ممكنة إلا أن معظم التطبيقات تستعمل زيادة خطية في درجة الحرارة . وبشكل عام ، فإن برمجة درجة الحرارة تستعمل في فصل مخاليط من مكونات تختلف ضغوطها البخارية عن بعضها اختلافا كبيرا فمثلا ، عند درجة حرارة ثابتة ، تظهر أولا المركبات ذات درجة الغليان المنخفضة ، وإذا كانت درجة حرارة العمود عالية جدا فإن هذه المركبات تخرج بسرعة كبيرة على شكل قمم متداخلة . أما المركبات التي تغلي عند درجة حرارة مرتفعة فإنها تخرج ببطء شديد إذا كانت درجة الحرارة منخفضة وبذلك تظهر على شكل قمم مسحوبة متذبذبة أو قد لا تظهر على الإطلاق . ويظهر ذلك في الشكل (٢٤-١٤) حيث استعملت درجة حرارة عمود ثابتة لفصل خليط معقد لهيدروكربونات معقدة . أما بعد برمجة درجة الحرارة فقد تم الحصول على قمم حادة منفصلة تماما لكل اخليط كما هو مبين في الشكل (٢٤-١٤ ب) حيث تم فصل خليط أكثر تعقيدا لهيدروكربونات مشبعة . ونجدر ملاحظة أن هذا الفصل قد تم في أقل من ثلث الزمن اللازم في الشكل (٢٤-١٤) .

- ١ . كيف تختلف كروماتوغرافيا الغاز عن الاشتكاف الأخرى للكروماتوغرافيا ؟
- ٢ . صف مزاي كروماتوغراف الغاز وكيف يستعمل لتعيبات النوعية والكمية ؟
- ٣ . ما المكونات الرئيسية لكروماتوجراف الغاز ؟ صف كلا منها بالتفصيل ؟
- ٤ . كيف يعبر المكشاف في كروماتوجراف الغاز ؟
- ٥ . ما أنواع المركبات التي يمكن فصلها بكروماتوغرافيا الغاز ؟
- ٦ . كيف نطبق كروماتوغرافيا الغاز لتحليل العناصر ؟
- ٧ . اشرح كيف يعمل المكشاف التوصيل الحراري ؟
- ٨ . لماذا يجب ان تكون درجة الحرارة منقلد العينة اعلى من درجة حرارة العمود ؟
- ٩ . اشرح لماذا من المهم ان تكون القمة الخاصة بالمقياس الداخلي قريبة من القمة الخاصة بالعينة في كروماتوغرام الغاز .
- ١٠ . من المعروف ان النيتروجين اقل كلفة بكثير من الهيليوم ؟ فلماذا لا يستخدم النيتروجين كغاز ناقل عند استعمال كاشف التوصيل الحراري ؟
- ١١ . اقترح طريقة يمكن استعمالها لترسيب الطور السائل بشكل منتظم على الساند المصلب الحامل . ولماذا يجب ان يكون الطور السائل موحودا على شكل طبقة خارجية منتظمة ؟
- ١٢ . ما المشاكل التي قد نواجه اذا كان الساند المصلب مغلفا بكثير من الطور السائل عليه ؟ ناقش المشاكل التي تنشأ قبل وبعد تعبئة العمود .

- ١ . في الشكل (٢٤-٥) ، اذا كان معدل تدفق الغاز ٦٠ مل / دقيقة ، احسب حجوم الاستبقاء لكل من المركبات .
- ٢ . اذا كان طول العمود المستعمل في الفصل المبين في الشكل (٢٤-٥) ثلاثة امتار ، احسب عدد الصفائح و (HETP) للعمود باستعمال القمة رقم ٣ .
- ٣ . تم فصل ٤ ميكرو لتر لخليط يحتوي على مادتين أ و ب . الارتفاع واتساع القمة عند منتصف الارتفاع (H₀) يساويان ٧٥ مم و ٩ مم للمادة (أ) ، و ٦٤ مم و ١٧ مم للمادة (ب) عن التوالي . وكانت قيم الارتفاع واتساع القمة

لميكرو لتر واحد من المادة النقية (أ) هي ٥٨ مم و ٦ مم ولواحد ميكرو لتر من المادة النقية (ب) هي ٣٨ مم و ١٤ مم . فإذا كانت كثافة المادة (أ) هي ١.٣٢ جم/مل وكثافة المادة (ب) هي ١.٦٠ جم/لتر ، احسب كمية المادة (أ) والمادة (ب) في العينة .

٤ . خلطت مجهول يحتوي على المبيد الحشري 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) بحامض ٢ : ٤ - ثنائي فينوكسي اميتيك . تم فصله بكمروماتوغرافيا الغاز . وزن هذا المجهول ١٠٠٠ مجم واذيب في ٥٠٠ مل من المذيب . احسب النسبة المئوية للمبيد الحشري (2,4-D%) في المجهول اذا تم الحصول على المعلومات التالية :

مليجرام (مجم) من (2,4-D)

في ٥ مل	حجم العينة (μl)	مساحة القمة (مم ²)
٢٠	٥	١٢
٢٨	٥	١٧
٤١	٥	٢٥
٦٤	٥	٣٩
المجهول	٥	٢٠

٥ . يمكن تحويل البنزين الى ايثيل ايتزين باستعمال ايثيل البروميد والخافز لتفاعل فريدل كرافت Friedel Craft's Catalyst ويمكن تعيين كمية ايثيل البنزين : المستعمل ايضا كمذيب ، باستعمال التولوين (أ) Toluene كمقياس داخلي . احسب كمية ايثيل ايتزين (ب) الموجود في المجهول اذا تم الحصول على الاعداد التالية باستعمال عينة حجمها ٥ ميكرو لتر نكل منها .

وزن أ (مجم)	وزن ب (مجم)	مساحة أ (مم ²)	مساحة ب (مم ²)
١٠١	١٠١	٦١	٤
١٠١	١٠٤	٥٩	١٥
١٠١	١٠٨	٦٠	٣١
١٠١	١٠٢	٦١	٤٩
١٠١	المجهول	٦٠	٢٧

٦ . تم عزل مجموعة من السكريات الاحادية من جليكوبروتين Glycoprotein ثم تبيلها ؟ وبعد حقنها وفصلها كانت النتائج كالتالي مقترض ان كل مكون له نفس استجابة الكاشف . احب النسبة المئوية لكل مكون

المركب	مساحة القمة
فركتوز	Fructose
سيلوز	Xylose
مانوز	Mannose
جالاكتوز	Galactase
جلوكوز	Glucose
	N—Acetylglucosamine
	N-Acetylgalactosamine

٧ . عولجت عينة من اللحم تزن (٤٥ ر ٣٠ جم) لاستثاق اللبتدين Lindane وخفف المحلول الى ١٠٠٠٠ مل . وبعد حقنها في كروماتوغراف الغاز تم الحصول على قمة هذا المركب مساحتها ٣٢٦ مم^٢ . ثم حقن معيار تركيزه (١٠٥٤١ ر ٠ نانوجرام / ١٠ مل) فكانت مساحة القمة الناتجة ٤١٧ مم^٢ . فاذا كانت كمية العينة المحقونة في كل حالة هي ٥٠ ميكرو لتر ، احسب كمية اللبتدين في عينة اللحم معبرا عنها بالجزء في المليون (ppb) .

* جميع المسائل المميزة بهذه العلامة لها اجابات في نهاية الكتاب .

الفصل الخامس والعشرون

طرق الصحائف

Sheet Methods

مقدمة Introduction

يمكن ان تستعمل طرق الصحائف ، مثل كروماتوغرافيا الورق وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، لفصل انواع متعددة من المخاليط العضوية وغير العضوية . ومن حيث المبدأ يمكن اعتبار الصحيفة عمودا رقيقا مفتوحا . وتتميز هذه الاساليب ، بتقارنة بأساليب العمود ، بأنها بسيطة ، وسريعة ، وغير مكلفة ، وذات قوة تفريق ممتازة . وتطبق هذه الطرق اساسا لتحليل النوعي ، بالرغم من امكانية تطبيقها لاجراض كمية ، حيث انه يمكن التعامل مع كميات صغيرة جدا . كذلك ، يمكن رفع الكميات المستعملة في النقية ، بأساليب الصحائف ، الى كميات تصل الى (٢ جم) ، بعد عمليات التحضير . ولهذا التطبيق الاخير ، اهمية خاصة في كيمياء المركبات الطبيعية ، وفي الدراسات البيولوجية ، والصيدلانية . وبشكل عام ، فإن التحليل النوعي يمكن ، بمقارنة قيم R_f للمعايرة المعروفة ، بتلك الخاصة بالعينة ، أو بإزالة المركب المفصول من الصحيفة ، والتعرف عليه بطرق كيميائية و/أو طرق آية .

ولما كانت طريقة الصحيفة مماثلة لطريقة العمود ، لذلك ، ليس مستغربا ان تجري عمليات الامتزاز ، والتجزئة ، والتخيل الجزئي ، والتبادل الايوني بسهولة على الصحيفة . إذ أن كروماتوغرافيا الورق مناسبة اكثر للتجزئة بينما تتم الطرق الاربعة الاخرى بشكل روتيني بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (الامتزاز والتجزئة هما الاكثر استعمالا) . ويمكن فصل المخاليط العضوية وغير العضوية بطرق الصحائف ، الا ان معظم التطبيقات لغرض فصل المخاليط العضوية .

وتتشابه الاساليب التجريبية في معظمها ، لمعظم طرق الصحائف ، ولا يوجد اختلاف الا في تحضير الورق او الطبقة الرقيقة . ولهذا السبب نناقش كل طريقة باختصار من حيث تحضير الصحيفة . وبالتالي نوصف الطرق التجريبية والتي تشمل المعالجة التحضيرية وتطبيق العينة ، وغرف التطهير ، والمساعدة . ويدون الجزء الاخير باختصار بعض التطبيقات الممثلة لهذه الطرق .

كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography

ادخلت كروماتوغرافيا الورق في عام ١٩٤٤ ، وفي ايسط صورها يمكن ان توصف بأنها عبارة عن امرار طور متحرك خلال التركيبة المسامية للورقة المحتوية على طور سائل ثابت . وينتهي التطهير قبل أن يصل الطور السائل الى حافة الورقة بحيث تكون الطبقات موزعة خلال الورقة . وقد تكون التحديدات الاساسية لكروماتوغرافيا الورق بالمقارنة بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي : الحاجة الى مُدِّد اطول للتطهير ، وأن الطبقات المنفصلة ليست دائما معروفة بالتحديد ، وأن مقدار الضغط في التحليل الكمي متوسط ، واخيرا أنه يصعب احيانا تكرار ظروف التطهير .

انواع الورق :

يتوافر ، تجاريا ، تشكيلة واسعة من الورق الذي يتميز بأنه منظم جدا من كمية الى اخرى . ويوجد هذا الورق بحجوم واشكال مختلفة ، كما يختلف من حيث المسامية ، والسمكة ، وطرق المعالجة الكيميائية (الغسل بعاملات او بقاعدة) . وبشكل عام ، تتميز الورقة بأنها مكونة من الياف سيلولوزية موجهة بغير انتظام . والسيلولوز نفسه هو عبارة عن شبكة من سلاسل كربوهيدراتية مبلعمة (يزيد وزنها الجزيئي عن ١٠٠,٠٠٠) ، لها خاصية ألفة الماء (Hydrophilic character) ، ومترابطة تشابكيا بواسطة نظام رابطة هيدروجينية ثابت . وبذلك ، يمسك هذا النظام السيلولوزي ، المحب للماء ، بإحكام بالماء ، او اي مذيب قطبي ، ويمكن اعتباره « مختلفا » عن بقية الماء ، او المذيب القطبي .

يمكن تطوير اوراق السيلولوز بطرق عديدة ، لتغيير سلوكها الكروماتوغرافي فمثلا ، يمكن تشريبها بالشراب الديانومي ، والالومينا ، والسليكا جل ، وراتنجات التبادل الايوني . وتظهر هذه الانواع من الاوراق خواص هذه المواد المازة ، وبالتالي تؤثر على قدرة الطور الثابت على الاستبقاء ، وتتابع الامتزاز ، او التجزئة للخليط . وثلث الورقة المشربة براتنج التبادل الايوني خواص مبدل الكاتيون ، او مبدل الانيون .

واذا تمت استلة الورقة (اي تحويل مجموعات الهيدروكسيد OH - الى مجموعات استينيل $(-O-C(=O)-CH_3)^-$) فانها تكتسب خاصية صد الماء Hydrophobic property . وهذا يعني انها الى استبقاء المذيب الصاد للماء اكثر من المذيب الألف للماء كما يظهر ثابت . ويشير الى هذا النوع من التطبيق بـكروماتوغرافيا الطور المتعكس . كذلك ، يمكن جعل الورقة صادة للماء بالمعالجة بالسليكون ، أو بتشريبها ببوليمرات عضوية غير قطبية خاملة .

اذا كانت ظروف التنصيف أكالة Corrosive يمكن استعمال نوع من الورق المصنوع من الياف الزجاج . وبمعالجة خاصة ، يمكن أن نخفض الى اقصى حد تأثيرات الامتزاز بسبب الزجاج .

وكروماتوغرافيا الورق هي اساسا كروماتوغرافيا تجزئة ، ويوجد تشكيلة واسعة من المجموعات المفيدة للاطوار المتحركة والثابتة . وليس من الضروري أن يكون الضوران غير قابلين للامتزاج ، كما يمكن تصنيف انواع الاطوار الثابتة المستعملة الى مائية ، ألفة للماء ، صادة للماء .

الطور الثابت المائي .

يمكن للمورقة ان تملك بسهولة بالماء . لذلك ، يتم الحصول على الورقة في حالة اتزان مع الماء بتعليقها في وعاء جوف مشبع بالماء . واذا كان المطلوب محلول منظم مائي ، او طور يحتوي على ملح من الاملاح ، نضع الورقة في المحلول المطلوب ، ثم تعرض لجوف مشبع بالماء في وعاء . ويناسب هذا النظام بشكل خاص لفصل المخاليط التي تتراوح بين متوسطة القطبية وقطبية جدا (ايونية) .

الطور الثابت الألف للماء .

يمكن ان يستعمل مذيب عضوي كطور ثابت ألف للماء . فاذا كان المذيب متطايرا يمكن تحقيق اتزان الورقة في وعاء جوف مشبع بالمذيب . وفي طريقة اخرى يذاب الطور الثابت المذيب في محلول مخفف متطاير جدا وتعلق الورقة في

المحلول . وعند التجفيف في افواء بعد ذلك يتبخّر المخفف المتطاير تاركاً الطور الثابت السائل موزعاً بانتظام خلال الورقة . ومن المذيبات الآلفة للماء الشائعة للاستعمال : الميثانول Methanol ، والفورماميد Formamide والجليكولات Glycols ، والسيلوسلفات Cellosolves ، والجليسرول Glycerol.

الطور الثابت المصاد للماء .

يجب تطوير الورقة ، كما شرحنا سابقاً ، قبل ان تظهر رغبة للاحتفاظ بطور ثابت صاد للماء . ولادخال المذيب المصاد للماء الى الورقة المتطورة تستعمل طريقة الاتزان مع اسخرة المذيب او طريقة الغمس في محلول للمذاب مخفف متطاير . ومن المذيبات المستعملة : الثنائي ميثيل فورماميد Dimethyl formamide ، وتكبروسين Kerosene ، والهيدروكربونات الاروماتية والاليفاتية Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons ، ومذيبات اكسجينية معينة Oxygenated solvents.

الطور المتحرك . توجد مجموعات عديدة ممكنة للطور المتحرك . فيمكن استعمال مزيين او ثلاثة او اكثر ، كذلك يمكن استعمال محاليل املاح ومحاليل منتظمة . وفي بعض الحالات تكون عملية اختيار افضل الظروف للفصل بالتصفي جزئياً هي عملية تجربة وخطأ ، الا ان هناك خطوطاً عريضة يمكن استعمالها للتنبؤ بالظروف المناسبة لفصل بالتصفي . فمثلاً ، يجب ان تؤخذ في الاعتبار مزايا مكونات الخليط ونوع الطور الثابت المستعمل . وبناء على هذه الاعتبارات ، وعلى اساس خبرة مكتسبة خلال ثلاثين عاماً ، يمكن تدوين ظروف تصفية تتابعية معينة (الجدول ٢٥ - ١) وليس في مجال هذا الكتاب الدخول في تفاصيلها . ونستعمل المخاليط من (أ) الى (جـ) لعزل المواد الآلفة للماء ، اما المخاليط من (د) الى (ز) فهي لفصل المواد المتوسطة الآلفة للماء ، والمخاليط من (ح) الى (ي) تستعمل لفصل المواد الصادة للماء . كذلك يمكن استعمال نسب مختلفة في كل خليط للحصول على تغيير أكثر تدرجاً ، من حيث قوة التجزئة .

الجدول ٢٥ - ١ : عشرة مظاهر متحركة اساسية لكروماتوجراف الورق*

a. Isopropylal-ammontia-water (9:1:2)	أ - ايزوبروبانول - امونيا - ماء (٩ : ١ : ٢)
b. n-Butanol-acetic acid-water (4:1:5)	ب - ن - بيوتانول - حامض الاستيك - ماء (٤ : ١ : ٥)
c. Water-phenol	جـ - ماء - فينول
d. Formamide-chloroform	د - فورماميد - كلوروفورم
e. Formamide-chloroform-benzene	هـ - فورماميد - كلوروفورم - بنزين
f. Formamide-benzene	و - فورماميد - بنزين
g. Formamide-benzene-cyclohexane	ز - فورماميد - بنزين - سيكلوهكسان
h. Dimethyl formamide-cyclohexane	ح - ثنائي ميثيل فورماميد - سيكلوهكسان
i. kerosene + 70% isopropanol	ط - كيروسين - ٧٠٪ ايزوبروبانول
j. Paraffin oil-dimethylformamide	ي - زيت بارفين - ثنائي ميثيل فورماميد - ميثانول - ماء

* مأخوذة عن كتاب : "Chromatography", by K.Mackek, 2nd ed. (E. Heftmann, ed.) Reinhold, New York, 1967.

ان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي احدى طرق الكروماتوغرافيا الهامة ، وتتميز بأنها سهلة ، وغير مكلفة ، ومتعددة الاستعمالات . والطبقة الرقيقة عبارة عن طور ثابت رقيق ، يغطي صفيحة زجاجية ، او معدنية ، او بلاستيكية ، ويتم الفصل بعمليات الامتزاز ، او الاستبعاد ، او التبادل الايوني ، وبشكل عام ، تعتبر العمليات الاولى ، والثانية ، هما الاكثر اهمية ، وهما موضوع المناقشة في هذا الفصل . ولطريقة الطبقة الرقيقة مزايا عديدة ، تمتاز بها عن كروماتوغرافيا الورق ، فبالاضافة الى انها تعطي فصلا بطرق اخرى ، غير التجزئة ، فهي تؤدي الى فصل أسرع وأوضح ، كما انها اكثر حساسية ، ويمكن استرجاع المركبات المفصولة بسهولة اكبر ، كذلك تكثف بسهولة اكثر لفصل تركيزات اكبر .

الغطاء .

يتم اجراء تجارب كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، بشكل عام ، بطريقة مماثلة لطريقة الصحيفة ولكن الصحيفة تظهر خواص طريقة العمود . لذلك ، يمكن استعمال اى من الاطوار الثابتة المستعملة في تجارب العمود في تجارب كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة شريطة توافر الساند على شكل جسيمات صغيرة احجم بدرجة كافية وان يحسك هذا الساند بطريقة ما بشكل صحيفة .

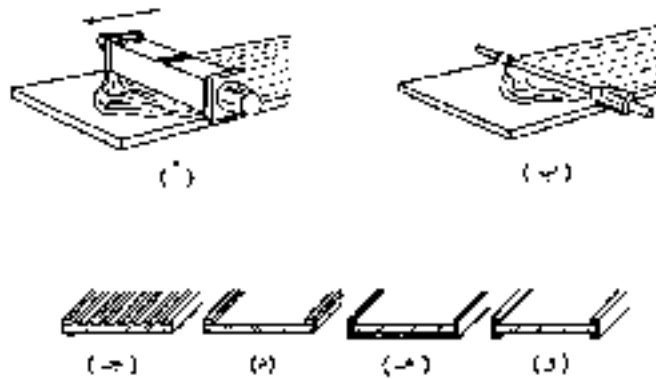
وتتكون مادة الطبقة من المادة لاصقة ومادة سائنة نشطة . ويعمل هذا الخليط على شكل سائل رقيق القوام ، ثم يمسح به على صحيفة من الزجاج او المعدن او البلاستيك ، واخيرا يبخر الماء وبذلك تبقى رقيقة من الساند ممسكة في طبقة متصلة بواسطة اللاصق الذى يعطى الطبقة قوة فيزيائية ايضا . ويجب ان تكون الصفائح مسطحة ونظيفة لان هذا سيؤثر على انتظامها وتماسكها مع الطبقة . اما عن طرق فصل العينة وتظهرها فهي مماثلة تماما لطرق الصفائح .

يجب ان تكون الطبقات منتظمة من حيث سماكتها ومن حيث كمية الساند لكن وحدة مساحة . ولحسن الحظ ، فان الطبقات الرقيقة التجارية تحقق هذه المتطلبات بشكل ممتاز . هذا ، بالإضافة الى ان الطبقات الرقيقة التجارية متوفرة متصلة بزجاج ، او معدن (Al) او بلاستيك ، وبحجوم متنوعة ، ومتشربة بطرق عديدة مختلفة لتساعد على التظهير والرؤية .

ويعتبر السليكا جل والالومينا اكثر السواند فائدة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة . وبشكل عام ، تفصل المواد الحامضية والقاعدية على السليكا جل ، وتفصل المواد القاعدية على الالومينا ومن السواند المفيدة الاخرى ، السيلولوز ، والتراب الشبائومي ، ومجموعة متنوعة من الميلمرات العضوية .

وفي حالة عدم استعمال مادة لاصقة فان المواد المازة سوف لا تلتصق جيدا مع الزجاج او اية مادة اخرى تستعمل كصحيفة كما انها لن تملك اية قوة ميكانيكية . واللاصق المستعمل غالبا هو كبريتات الكالسيوم (عجينة باريس plaster of Paris) . كذلك يمكن استعمال ، النشا والمعلقات البلاستيكية ، وثاني اكسيد السيليسكون المهيء hydrated silicon dioxide كلاصقات . ومهما كان نوع اللاصق المستعمل فقد يظهر خواص امتزازية وبالتالي يؤثر على السلوك الكروماتوغرافي للطبقة الرقيقة .

يمثل الشكل (٢٥ - ١) جهازاً ميكانيكياً متوافراً تجارياً لنشر الساند ، بينما تبين الخطوات من (ب) الى (و) طرقاً مخبرية أبسط لنشر طبقة الساند . وفيما عدا الأجهزة الناشرة التجارية فإن الطريقة (د) هي الأكثر شيوعاً . ويمكن التحكم في سماكة الطبقة بواسطة عدد طبقات الشريط المستعمل . ولاغراض الفصل في عمليات التحضير تعمل صفائح يصل سمكها الى ٢ مم ، بينما لعمليات الفصل المعتادة يكون سمك الصفائح ٠.١ - ٠.٥ مم . في الخطوات من (ب) الى (و) يتم صب السائل الطبقي على الصفحة ثم يستعمل قضيب زجاجي لدفع هذا السائل على الصفحة ومن ثم ، يتبخّر الماء ويتم تنشيط الطبقة ، طبقاً لنوع الساند المستعمل ، بالتجفيف في الفرن .



الشكل ٢٥ - ١ : أساليب نشر الطبقات الرقيقة . (أ) جهاز نشر تجاري ، (ب) استعمال قضيب زجاجي كجهاز نشر ، (ج) صفيحة زجاجية محزقة بلامسان بالطبقة ، (د) شريط بارز على حافة الزجاج ، (هـ) صينية ترفد فيها صفيحة زجاجية ، (و) قطعاً موجهة متصلة .

(Taken from E. Stahl "Thin Layer Chromatography," 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1969)

الاساليب التجريبية Experimental Techniques

إن معظم الوسائل التجريبية المستعملة في كروماتوغرافيا الورق هي نفسها المستخدمة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، فيما عدا تحضير الورقة أو الطبقة الرقيقة . وسيناقش في هذا الجزء الوسائل المشتركة بين الطريقتين .

وبمجرد تحضير الورقة أو الطبقة ، فإنه يمكن تقسيم الوسائل التجريبية الى خمس خطوات أساسية وهي : المعالجة التحضيرية ، ووضع العينة ، والتظهير ، والرقب ، واختيراً تفسير الأرقام وسيناقش كل من هذه الخطوات بالتفصيل .

بتحدد مدى المعالجة التحضيرية بنوع الكروماتوغرافيا (محزقة أو امتزاز) وتطبيقها في النهاية . فالمواد المازة تلك مواقع امتزاز متنوعة النشاط وتحتفظ بالماء بأقصى قوة . وللحصول على أتم تأثير للامتزاز يجب أن تكون المادة على درجة معينة من الجفاف (منشطة) . ونتيجة لذلك فإن درجة حرارة التجفيف ومقدار الوقت الذي تتعرض له الطبقات أثناء تجفيفها قبل الاستعمال يحددان عدد المواقع النشطة المتوافرة ، وبالتالي مدى فعالية الصفيحة لذلك ، يجب التحكم في عملية التجفيف (إزالة الماء) كما يجب أن تخزن الطبقات تحت ظروف تحافظ على هذه الدرجة من النشاط . ويجب أن لا

تعرض المواد المائزة الى درجة حرارة منخفضة عالية جدا او لفترة تسخين طويلة جدا لان المواد المائزة يمكن ان تتغير كيميائيا مما سيؤدي الى سلوك اعتزالي معدّل .

وتتطلب اساليب الورق ، التي تتعامل اساسا بالتجزئة ، ادخال الطور السائل الثابت . فاذا كان هذا الطور هو الماء يتم ادخاله بطريقة مباشرة لان اوراق السيلولوز العادية تظهر الفحة عالية للماء . وقد سبق وصف اساليب تحضير الاوراق باطوار ثابتة اخرى . وفي العادة فان ذلك يشكل مشكلة فقط اذا استعمل طور ثابت غير الماء . واذا دعت الحاجة يمكن ان تخزن الاوراق في جو مشبع بالطور الثابت السائل .

وضع العينة .

قبل وضع العينة يجب وضع علامة تبين النقطة الاصلية وذلك بعمل خدش او علامة بالقلم الرصاص على جانب الطبقة . ويجب ان تكون نقطة الاصل (النقطة التي تطبق عندها العينة) بعيدة بدرجة كافية عن حافة الصحيفة بحيث لا تتغير في المذيب المستعمل للتظهر .

وتحدد وسيلة التبقيع spotting technique (طريقة وضع العينة) بحجم العينة والغرض من عملية الفصل . وعموما ، فان الكميات التي يمكن فصلها بسهولة بالامتزاز (٥٠ حجم) والتجزئة (٥ حجم) وذلك بواسطة طبقة مساحتها ٢٠ × ٢٠ سم وسمكها ١ مم . وتطبق العينات كمحالييل ذات حجم صغير جدا (١ - ١٠٠ ميكرو لتر (100-1)) . ولما كان من غير الممكن ان تكون الطبقات اصغر من التطبيقات المطبقة اصلا لذلك يجب ان تبقى هذه الطبقات المطبقة اصلا صغيرة جدا ومحدودة جدا بقدر الامكان والا نقص التفريق . وفي بعض الحالات ، يمكن زيادة بقعة العينة في التركيز بالاصافة المتكررة لكميات صغيرة من العينة . ولهذا الغرض ، تذاب العينة في مذيب متطاير وبعد وضعها يتبخر المذيب ، وتكرر هذه العملية حتى يتم الحصول على الكمية المطلوبة من العينة . كذلك ، يجب ان تعمل كل عملية وضع للعينة بعناية بحيث تبقى الطبقة صغيرة ويحدده جيدا .



الشكل ٢٥ - ٢ : اجهزة نموذجية لوضع العينة من طرق الصحائف .

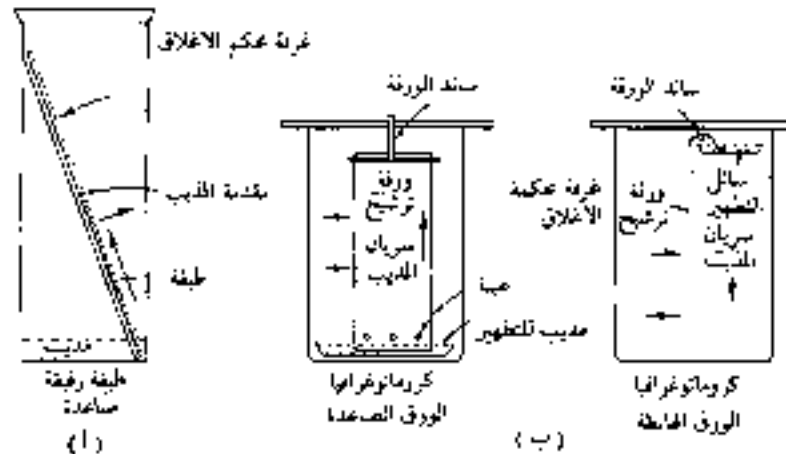
(Taken from F. Stahl, "Thin Layer Chromatography," 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1969).

ويمكن وضع أكثر من خليط حسب ابعاد الطبقة وعموما يجب وضع العينات المختلفة بحيث تكون متباعدة عن بعضها البعض بمقدار ١ - ٢ سم . ويبرر الشكل (٢٥ - ٢) انواعا عديدة من الاجهزة المستخدمة لوضع العينة . فالنصميم (أ) يستعمل اساسا للاغراض الكيفية ، فاذا كان قطر عروة اليلتين ٤ ر٠ سم وقطر المقطع العرضي ٥ ر٠ سم يمكن الحصول على بقعة ١٠ ميكرو لتر (10 ml) . اما التصميم من (ب) الى (ح) فتستعمل للتطبيقات الكمية والنوعية . وقد تحتوي هذه الماصات الميكروية Micropipets أولا تحتوي على بصيلة Bulb كما في (ب) ، كما انها تكون متنوعة

الحجوم . والبعض منها معبرٌ يُعطي حجماً معيناً بينما البعض الآخر معبرٌ بتدرّج . وبالنسبة للماصات صغيرة الحجم فهي تملأ بالخاصية الشعرية وتستعمل البصيلة لفرد العينة . وتُعرف الماصات في (ب) بالغطية الميكروية "Microcaps" وتستعمل مرة واحدة فقط . وتستعمل كذلك شعيرات دقيقة يمكن استبدالها بسهولة وتتراوح سعتها بين (١ - ١٠٠) . وتصل درجة انقاث الاغطية الميكروية الى 7.1 . وتستعمل التصميمان (د) و (ز) في المحاقن الميكروية Microsyringes . وهذه المحاقن تستعمل أيضاً في كروماتوغرافيا الغاز) - ويجب ان يكون المحقن المستعمل على درجة عالية من الدقة ويعبر عادة بحيث يمكن دفع حجم مختلف . ويتوافر محاقن ذات سعة كلية ١ - ١٠٠ ميكرو لتر وبدقة مناسبة .

غرف التظهير .

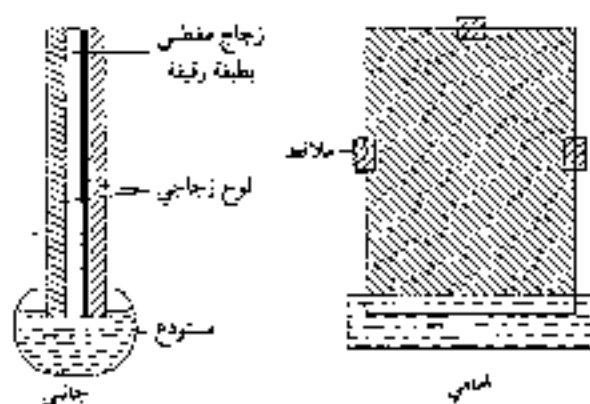
يتطلب نجاح الفصل بطرق الصحائف ان تجري الكروماتوغرافيا في غرفة جوها مشبع بالطور المتحرك . ويتحقق ذلك بسهولة في غرفة التظهير . وبين الشكل (٢٥ - ٣) تصميم نموذجي للاستعمال في وسائل الطبقة الرقيقة والورق . ويعتمد التصميم الحقيقي على ما اذا كانت الكروماتوغرافيا المستعملة صعوداً أو نزولاً . ففي التظهير الصعودي يمر الطور المتحرك من المستودع الى اعلى الصحيفة بينما التظهير النزولي هو مرور الطور المتحرك من المستودع الى اسفل الصحيفة . ولما كانت للطبقات الرقيقة قوة ميكانيكية فإن طرق الصعود هي المفضلة لهذا النوع من الكروماتوغرافيا (الشكل ٢٥ - ٣) . اما طرق النزول فتستعمل عادة في كروماتوغرافيا الورق (الشكل ٢٥ - ٣) . وذلك بسبب نقص القوة الطبيعية للورق . الا انه بلف الورقة يمكن استعمال طريقة الصعود .



الشكل ٢٥ - ٣ : غرف تظهير لطرق الصحائف . تبيّن الاسهم اتجاه حركات المذيب المختلفة

وفي كروماتوغرافيا الصعود ، يتجه الطور المتحرك الى اعلى ، بالخاصية الشعرية ضد الجاذبية الارضية ، ويؤدي ذلك الى تظهير ابطأ ، بالمقارنة بطريقة النزول ، حيث يتحرك الطور المتحرك الى اسفل ، بمساعدة الجاذبية الارضية . كذلك ، وبسبب هذا الفرق بين الطريقتين ، فإن مسافة سريان جبهة المذيب ، تحدد بطول الصحيفة في طرق النزول ، بينما في طرق الصعود تحدد هذه المسافة بالشعر ، وبالخواص الشعرية للصحيفة ، وغالباً ما تصل الى نقطة ثابتة ، لا ترتفع بعدها .

ويوجد خزان مائع في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ويعرف بالغرفة الساندويتش (Sandwich chamber) (الشكل ٢٥ - ٤) . وتتم التنقية هنا أيضا بطريقة الصعود . ومن الصعب التنبؤ بما اذا كان خزان النوع المعناد او الخزان الساندويتش يؤدي الى النتائج الافضل . وبسبب اختلاف ظروف التشبع يختلف كروماتوغرام نفس العينة للتوعين من الخزانات . وبالتالي للتأكد من التشبع داخل الغرفة تستعمل ورقة ترشيح لتبطن جدران الغرفة .



الشكل ٢٥ - ٤ : غرف ساندويتش لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (بحاملة من شركة كونتس للزجاج) .

التظهير .

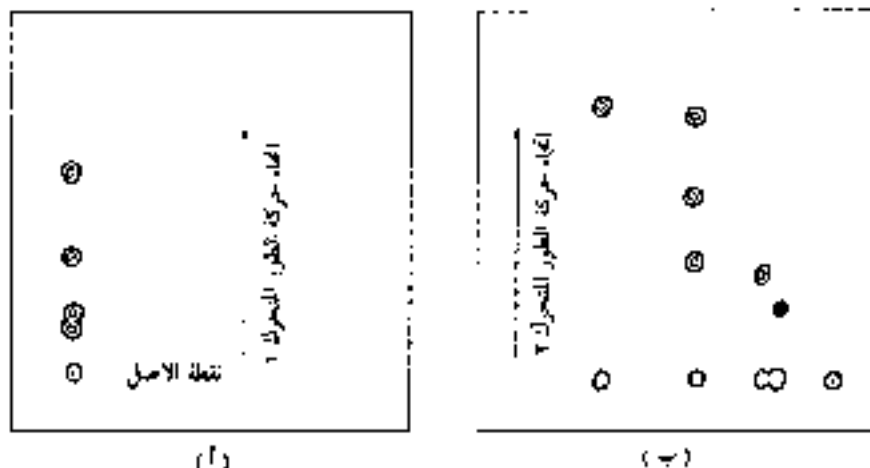
تعتبر القدرة على التحكم في عملية التظهير وتكرارها مفتاح امكانية تكرار النتائج في طرق الصحائف . فلا يكفي التأكد من ان التركيزات المستعملة في المستودع هي نفسها بل يجب ايضا الحفاظ على زمن ودرجة حرارة التظهير لان اي تغيير في درجة التشبع سيؤثر على نتائج الكروماتوغرافيا .

يعتمد اختيار ظروف التنقية التابعة عن ما اذا كان الفصل مبنيا على التجزئة او الامتزاج فبعد تقرير ذلك يمكن استعمال اية طريقة من طرق التظهير المعروفة .

وكما ذكر سابقا بعد تبقيع العينة او مجموعة من العينات يتم الفصل اما بطرق الصعود او النزول . وتنتهي عملية التنقية بعد ازالة الصحيفة من الخزان ، وفي بعض الحالات يسمح بسرير الطور المتحرك حتى يصل مسافة معينة . فاذا لم تكن هذه المسافة مفررة سلفا يجب ان نوضح علامة تبين المسافة التي قطعها جبهة المذيب .

وبعد انتهاء الفصل بالتنقيف ، تعامل الصحيفة لتبخير الطور المتحرك . ومن الوسائل المتبعة لذلك التسخين المين بوضعها في فرن او بواسطة مجفف الشعر . وبالتالي ، يمكن اعادة التظهير متبوعا بالانتهاء ، ثم ازالة الطور المتحرك ، ثم التظهير . . . وهكذا . وتعرف هذه الطريقة بطريقة التظهير المتعدد multiple development . ويمكن استعمال نفس ظروف التنقية التابعة كل مرة او تغييرها . فمثلا اذا احتوى الخليط على مواد مذابة تختلف قطبيتها اختلافا واسعا تستعمل تصفية ضعيفة اولاً ، فتسرى مكونات العينة الاسهل نصفية الى مسافة ابعد ، ثم بعد التجفيف يتم التظهير التالي بواسطة عامل نصفية اكثر قوة وتنتهي عملية التنقية قبل الوصول الى ما وصلت اليه التنقية السابقة . تعاد هذه العملية عدة مرات .

ويعتبر التطهير ثنائي البعد two-dimensional development شكلا خاصا من اشكال التطهير المتعدد . وفي هذه الطريقة تطبق العينة بالتقريب من احد اركان الصحيفة فيحدث الفصل على احد جوانب الصحيفة . وبعد الانتهاء والتجفيف ، تدار الصحيفة ٩٠° ، ثم تعاد عملية التطهير مرة اخرى بطرف تصفية ثنائية مختلفة في العادة . وهذا مبين في الشكل (٢٥ - ٥) .

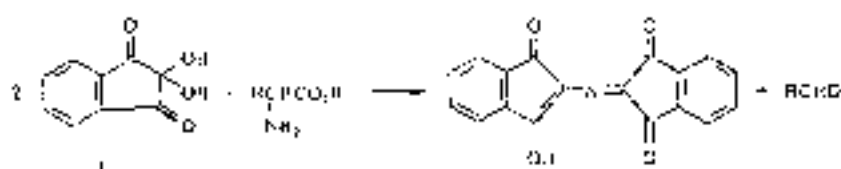


الشكل ٢٥ - ٥ : كروماتوجرام ثنائي البعد تفصل حبيط من ستة مكونات . (أ) كروماتوجرام في الاتجاه الاول . (ب) كروماتوجرام في الاتجاه الثاني بعد دوران الصحيفة ٩٠° واستعمال متحرك مختلف .

التطهير القطبي Radial development يتم بتبقيع العينة في وسط الصحيفة ثم يدخل التطور المتحرك الى الصحيفة عند موضع البقعة بواسطة فتيلة ويسرى بشكل دائري من المركز الى الحواف الخارجية . لذلك ، يظهر الفصل كمجموعة من الدوائر متحدة المركز concentric rings .

الرؤية بوقصد بها عملية الكشف عن النقاط (البقع) الموجودة على الصحيفة بعد اتمام التطهير . ويمكن ان يتم ذلك بطريقة مباشرة على اساس اللون المرئي او الفلوريسي للبقعة نفسها ولرؤية اللون الفلوريسي تستعمل لمبة فوق بنفسجية منشطة لمسح الصحيفة .

اذا تعذر استعمال اى من الطريقتين تستعمل احدى الطرق الكيميائية او الالية المتعددة . فمن الشائع جدا ان يدمج الفوسفور في الطبقة الرقيقة ، وبذلك ، حينما وجدت البقعة فان الوميض الفلوري Fluorescence لها يلمح او يقوى بالنسبة للخلفية وذلك عند السح بواسطة مصباح الاشعة فوق البنفسجية . كذلك من الطرق الشائعة الاخرى ان ترش الصحيفة برذاذ رقيق من محلول يتفاعل مع المواد المذابة الموجودة على الصحيفة لتنتج مشتقات ملونة او فلورية . فمثلا ، يمكن الكشف عن الاحماض الامينية بسهولة بتفاعلها مع نينيدرين Ninhydrin (I) .

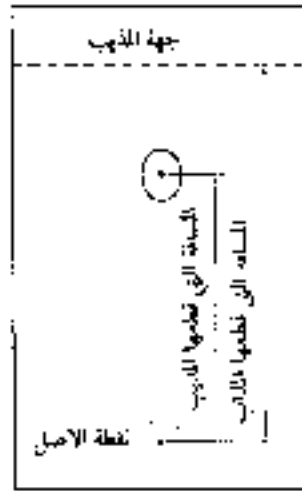


وتوجد طرق رش اخرى شائعة مدونة في الجدول (٢٥ - ٢) . والعديد من المحاليل (مثل نهيبرين ، وكواشف تفاعلات الاحماض والقواعد) متوفرة تجاريا في علب رش ابروسول (ذرات صلبة او سائلة يحملها الهواء) Aerosol . اذا كانت المواد المذابة مشعة او يمكن ان تُحوّل الى مشعة يمكن المسح scanning باستعمال اجهزة حسنة للاشعاع لتحديد مواقع الطبقات . وهذه وسيلة شائعة عند التعامل مع مقادير ضئيلة من مواد بيولوجية وغالبا ما يمكن تعليم المواد المذابة بذرة مشعة .

وبعد رؤية النقاط ، تحسب قيم R_f مباشرة لأنها قد تصبح باعثة خصوصا اذا تمت الرؤية بطريقة كيميائية . لذلك ، تحاط المنطقة بدائرة باستعمال قلم رصاص (بالتدش على الطبقة الرقيقة) ، ثم تصور الصحيفة او تنسخ بعناية في دفتر البحث . واختيرا تقاس المسافة التي قطعتها هذه المنطقة والتي قطعها المذيب من نقطة الاصل كما هو مبين في الشكل (٢٥ - ٩) ونحسب قيم R_f بالمعادلة (٢٢ - ٩) .

الجدول ٢٥ - ٢ : عدة مفاعلات رش نموذجية .

المفاعل	Reagent	نوع المركبات	Types of Compounds
انيسالبيد في حامض كيريتك وحامض اسيتيك	Anisaldehyde in H ₂ SO ₄ and HOAC	كربوهيدرات	Carbohydrates
ثالث كلوريد الانتيمون في كلوروفورم	Antimony trichloride in CHCl ₃	ستيرويدات وجليكوسيدات الستيرويد والدهون	Stearids, steroid glycosides, aliphatic lipids, vitamin A, D
البروموكريسول الارحواني	Bromocresol Purple	الامينية ونيتابير ١ . ايونات هالوجينات عدد الملوييد	a. Halogen ions except F
		ب . الاحماض ثنائية الكربوكسيل	b. Dicarboxylic acids
ليوموكريسول الاخضر	Bromocresol green	الاحماض الكربوكسيلية	Carboxylic acids
٢ - ٤ نيتروفلينيل هيدرازين	2,4-Dinitrophenyl- hydrazine (2,4-DNPH)	لالمهيدات والكيتونات	Aldehydes and ketones
مفاعل درلجنورف	Dragendorff's reagent	القلويات والقواعد العضوية شكل عدم	Alkaloids and Organic bases in general
كموريد الحديدك الفلوريسين	Ferric chloride Fluorescein Br, Br ₂	الفينولات لمركبات غير المشبعة	Phenols Olefins
هيدروكسيكينولين نهيبرين	6-Hydroxyquinoline-NH ₂ Ninhydrin	قائومات غير عضوية ١ . احماض امينية ب . امينومعريدات ج . مكررات امينية	Inorganic anions a. Amino acids b. aminophosphates c. Amino sugars
نترات الفضة - هيدروكسيد امونيوم فلوريسين	Silver nitrate- NH ₄ OH-fluorescein	هاليدات	Halides



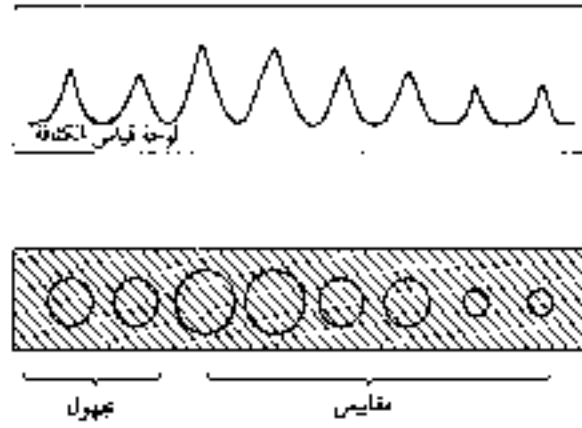
الشكل ٢٥ - ٦ : حساب قيمة R_f

ويمكن استعمال قيم R_f للأغراض النوعية بمقارنتها بقيم R_f للمركبات معروفة ، ولما كانت قيم R_f حساسة جداً لظروف معاملة الصحيفة ولوسائل التظهير ومعاملاتها لذا يجب التحكم بعناية في هذه المتغيرات . كذلك ، يمكن فصل الطبقة من الصحيفة والتعرف عليها بالاختبارات الكيميائية والآلية المعتادة .

ويمكن الحصول على نتائج كمية بإحدى طريقتين شائعتين ، في أحدهما نزال البقعة من الصحيفة ، ثم بفصل المذاب من مادة الصحيفة ، وأخيراً يخفف إلى حجم معلوم . وبالتالي يمكن اختيار طريقة للتعين مبنية على مستوى التركيز والخواص الفيزيائية والكيميائية للمذاب . ويجب ملاحظة أن تعامل المواد المجهولة والمعايير القياسية على نفس الصحيفة للتقليل من الاختصاص الناتجة عن التغيرات في التظهير .

وتتطلب الطريقة الثانية قياس مساحة البقعة لأنه ظهر أن الجذر التربيعي هذه المساحة يتناسب طردياً مع لوغاريتم كمية المادة . وتحسب مساحات البقع بواسطة بلاييمتر Planimeter أو ينقلها إلى قطعة من ورق رسم بياني أو ورق نسخ فوتوغرافي . وفي حالة ورق الرسم البياني تعد المربعات ، بينما في حالة النسخة الفوتوغرافية تقطع المساحات وتوزن بدقة .

وتقاس المساحات على الكروماتوغرافيا المرئي بواسطة قياس كثافة الصورة Densitometry (انظر الفصل الحادي والعشرون) ، فيمرر الكروماتوغرام المرئي خلال حزمة من مقياس الكثافة بحيث يمكن تسجيل الحجم النسبي والكثافة للبقع . كذلك يمكن المسح بالامتصاص والسيرينغ الفلوري والنشاط الإشعاعي . ويبين الشكل (٢٥ - ٧) رسماً استشفافياً لآل كروماتوغرام صحيفة حيث تتناسب المساحات تحت المنحنيات مع كميات المواد الغذائية الموجودة .



الشكل ٢٥- ٧ : رسم استشفاف بجهاز قياس الكثافة لكروماتوجرام . المساحة المعطاة بالخطوط القطرية تم تتبعها بجهاز قياس الكثافة .

الا ان اخطأ في القياسات الكمية كبير ويتحدد بعدة عوامل تشمل التفسيرات في ظروف التطهير ، وتفاوتة التفاعلات ، والعمليات التجريبية . وبشكل عام ، فإن مدى الدقة فيها ٣ - ١٠٪ وفي العادة يكون مستوى الدقة اقل في القياسات التي تزال فيها البقعة من الطبقة منها في حالة القياسات المباشرة على الصفيحة .

تطبيقات Applications

توجد تطبيقات عديدة لكروماتوغرافيا الورق والطبقة الرقيقة وتبدو بلا نهاية . فعنلا : يمكن لعالم النبات ان يفصل المواد المنكهة Flavanoids التي تحدث في النباتات . ويمكن لفني المختبر ان يكشف عن كميات ضئيلة جدا من المبيدات الخشبية في الماء . ويستطيع العاملون في حقل الادوية او الكيماءيات الحيوية ان يكشفوا عن نقاوة مركب طبيعي او يتعرفوا على نواتج لتفاعلات حيوية لدواء في عينات الافراز الحيواني . وفي المختبر الجنائي ، يستطيع المحلل الكيميائي ان يتعرف على وجود الادوية غير المشروعة والسموم ، ويقارن بين انواع الحبر . كذلك ، يستخدم العاملون في المجال الاكلينيكي (العيادات) الكروماتوغرافي لتزويدهم حجم بتحليل نوعية وكمية لعينات بيولوجية وافرازية تمكنهم في العادة من التعرف المبكر على بعض الامراض . وقد يكون السييان الرئيسيان اللذان اضافة لنموذج طرق الصفائف هما ، النجاح السابق ، وتوفر صفائف تعطي نتائج قابلة للتكرار بأسعار معقولة من مصادر تجارية .

- ١ - برر او انتقد العبارة : يشار الى طرق الصحائف غالبا بانها تجارب العمود الرقيق المفتوح .
- ٢ - اذكر عدة مميزات صادة للماء مفيدة كمعامل تصفية تنابعة في كروماتوغرافيا الصحائف .
- ٣ - اذكر عدة مميزات آلفة للماء مفيدة كمعامل تصفية تنابعة في كروماتوغرافيا الصحائف .
- ٤ - صف كيف تحدث عمليات التجزئة في كروماتوغرافيا الورق .
- ٥ - اشرح لماذا نستطيع الورقة ان تمسك بكميات معتبرة من الماء .
- ٦ - اذكر العوامل التي تؤثر على قيم R_f في كروماتوغرافيا الورق بالتجزئة .
- ٧ - اذكر العوامل التي تؤثر على قيم R_f في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة بالتجزئة وبالاتزان .
- ٨ - ما الغرض من المادة اللاصقة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ؟
- ٩ - صف طريقة لوضع عينة كبيرة من محلول مخفف .
- ١٠ - ميز بين كروماتوغرافيا الصعود وكروماتوغرافيا النزول .
- ١١ - هل يمكن الحصول على كروماتوجرامات اطول بواسطة كروماتوغرافيا الصعود او بواسطة كروماتوغرافيا النزول ؟ اشرح .
- ١٢ - اذا كانت المسافتان في الشكل (٢٥ - ٦) هما ٦٥ و ١٠ سم ، احسب قيم R_f .
- ١٣ - قارن بين العمليتين : تظهير الكروماتوغرام و د و التصفية التابعة .
- ١٤ - اشرح كيفية استعمال مقياس كثافة الصورة لقياسات الكمية في طرق الصحائف .
- ١٥ - اذكر العوامل التي تؤثر على دقة التحليل الكمي في طرق الصحائف .

الفصل السادس والعشرون التبادل الأيوني Ion Exchange

مقدمة Introduction

يستلزم التبادل الأيوني تبديلاً عكسياً متكافئاً بين الأيونات ، في الطور المتحرك ، والأيونات على مواقع التبادل ، على الطور الثابت . وتبدو هذه الطريقة محدودة ، لفصل المخاليط الأيونية ، إلا الأيونية حزيناً . وبالرغم من أن هذا هو التطبيق الرئيسي ، لها ، إلا أنه قد تم حديثاً ، بحث فصل مركبات عضوية غير أيونية ، بواسطة مبدلات أيونية . وعموماً ، فإن استنفاء هذه الأنواع من الجزيئات ، يحدث نتيجة الطبيعة القطبية العالية للمبدل الأيوني ، والاختيار الواعي لظروف التنصيف المتابعة .

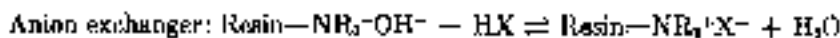
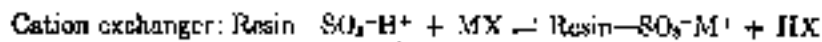
تستعمل المبدلات الأيونية ، عادة ، لفصل كميات على مستوى ميكرو (أقل من مليجرام) ، وكذلك على مستوى ماكرو (أكثر من ١ جرام) ، لذلك ، فهي ذات قيمة عملية في التحليل الكمي وفي التنقية وبسبب التطبيق على المستوى الماكروئي ، تستعمل المبدلات الأيونية في الوحدات التجريبية وعلى المستوى الصناعي . وعموماً ، فإن الطرق المحيرة الأساسية الشائعة في طرق الامتزاز ، وطرق التجزئة بالعمود ، تطبق أيضاً في طرق التبادل الأيوني بالعمود .

وقد تم فصل مجموعة متنوعة واسعة من المخاليط المعقدة جداً بواسطة المبدلات الأيونية وتشمل هذه المجموعة العناصر وثيقة الصلة ببعضها مثل Zr و Hf ، والارضيات النادرة Rare earths ، والعناصر التي تلي البورانيوم Transure- nium elements ، والهاليدات والفلزات الثقيلة ، والعناصر الانتقالية . كذلك فصلت مخاليط معقدة من أحماض عضوية (أحماض كربوكسيلية ، فينولات . . . الخ) وقواعد (أمينات Amines ، وقلونيات Alkaloids . . . الخ) ، وأحماض أمينية ، وبتيدات Peptides ، وبروتينات .

ويمكن استعمال المبدلات الأيونية في المختبر بطرق أخرى عديدة :

- (١) إزالة أيونات متداخلة . (٢) فصل المجموعات . (٣) تركيز العينات
- (٤) تحديد الشحنات على الأيونات . (٥) تنقية العينات . (٦) تحضير محاليل قياسية .
- (٧) تعيين ثوابت التكوين Formation constants للمواد المترابطة .
- (٨) يمكن استعمال المبدلات الأيونية كعوامل مساعدة حامضية وقاعدية . وسيبحث فقط قليل من هذه التطبيقات المتخصصة .

وإذا مرر الماء في عمودين ، يحتوي أحدهما على مُبدّل كاتيوني في شكل هيدروجين ، ويحتوي الثاني على مُبدّل أنيوني في شكل هيدروكسيد ، ينتج في النهاية ماء بلا أيونات (Deionized Water) . والتفاعلات التي تحدث ، بمرض أن جميع الأملاح في الماء تحتوي على كاتيونات أحادية التكافؤ (M^+) وأنيونات (X^-) هي :



وهذه الطريقة لتتقمة الماء في المختبر ميزتان ، بالمقارنة بالتقطير ، (١) انها اسرع وارخص ، (٢) انها تحقق متطلبات النقاوة للمختبر العلمي . الا أن من سوء الحظ ان اقتصاديات تنقية الماء على نطاق واسع ، ليست عملية في الوقت الحاضر ، بواسطة طريقة التبادل الأيوني .

والمبدلات الأيونية يمكن ان تستخدم في تحضير محاليل بطرق عديدة . فمثلا ، يمكن ازالة الاملاح الأيونية من محاليل التفاعل الكيميائي ، مما يسهل غالبا تنقية المركبات العضوية بالتبلور . ويمكن تحضير محلول كلوريد معدن ، او أي أيون آخر ، بامرار محلول نترات معدن ، خلال عمود مبدل أيوني ، مشحون بشكل كلوريد ، او أي شكل أيوني مطلوب . واذا مررت كمية معلومة من كلوريد البوتاسيوم KCl ، خلال مبدل كاتيوني في شكل هيدروجين ، وجمع الفبض ، وخفف الى حجم معلوم ، ينتج محلول قياسي من حامض الهيدروكلوريد HCl . وهذا ممكن ، لأن تبادل الأيونات يتم بصورة متكافئة . كذلك ، تحويل الاملاح الى حامض (أو قاعدة اذا استعمل مبدل أيوني بشكل (هيدروكسيد) ، يمكن ان يستعمل لأغراض التحليل (انظر الفصل الثامن) ، مع مراعاة ان الملع الكلي هو الذي يتم تعيينه .

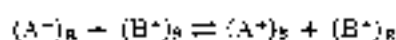
خواص التبادل الأيوني Properties Of Ion Exchange

يكون للمبدلات الأيونية المختلفة ، أصلا ، وبنية ، وتركيبا ، في الغالب ، خواصا مختلفة . لذلك ، فمن المهم أن يكون بالاستطاعة تمييز مادة التبادل الأيوني بالتجربة . ولحسن الحظ ، فإن الموردين للمواد الكيميائية قادرين على صناعة العديد من المبدلات الكاتيونية والأنيونية ، ذات الخواص المنتظمة من كمية الى اخرى .

وتسهل ادراك خواص المبدلات الأيونية اختيار المبدل الأيوني الصحيح لمشكلة معينة . والخواص الأكثر اهمية هي ، اللون ، والكثافة ، والقوة الميكانيكية ، وحجم الجسيمات والسعة ، والانتقائية ، وكمية الارتبط التشابكي ، والانتفاخ ، والمسامية ، ومساحة السطح ، والمقاومة الكيميائية . ونناقش اهمية وطرق ترسيخ هذه الخواص بالتفصيل في المراجع التي تتعامل مع التبادل الأيوني ، أما في هذا الكتاب ، فسنناقش فقط الخواص الأكثر اهمية ، مع الاشارة الى المبدلات الأيونية الاصطناعية .

ويمكن تمثيل تبادل الأيونات الأحادية دون أي اعتبار للمذيب بالاعدالات التالية :

(٢٦ - ١)



حيث R و S تشيران الى الكاتيون في طور الراينج وفي طور المحلول على التوالي . ولما كان التفاعل يصل الى وضع اتزان نستطيع ان نكتب تعبيرا يمثل الاتزان باستعمال التركيزات (التعبير بالتركيزات الفعالة Activities أكثر دقة)

(٢٦ - ٢)

$$\frac{[B^+]_R [A^+]_S}{[B^+]_S [A^-]_R} = K^0$$

فان أحتفظ بمتغيرات التجربة ثابتة ، وتركيزات A و B منخفضة ، تبقى قيمة K^0 ثابتة ، ودليلا على تفضيل

المبدل الأيوني لأيون على آخر . وباختيار أيون كمرجع يقارن به الآخرون ، نحصل على مقياس للانتقائية كنموذج أمين في الجدول (٢٦ - ١) .

الجدول ٢٦ - ١ : انتقائية العديد من الكاتيونات والانيونات على مبدلات نموذجية قوية الحامضية والقاعدية على التوالي (١)

الكاتيون	الانتقائية (٢)	الأنيون	الانتقائية (٣)
H ⁺	١٠٠	OH ⁻	١٠٠
Li ⁺	٠.٩	سلفونات البنزين Benzene sulfonate	٥٠٠
Na ⁺	١.٣	سالييلات Salicylate	٤٥٠
NH ₄ ⁺	١.٦	مترات Citrate	٢٢٠
K ⁺	١.٧٥	I ⁻	١.٧٥
Rb ⁺	١.٩	فينولات Phenolate	١.١٠
Cs ⁺	٢.٠	HSO ₄ ⁻	٨٥
Ag ⁺	٦.١	NO ₃ ⁻	٦٥
Mn ²⁺	٢.٢	Br	٥٠
Fe ³⁺ , Mg ²⁺	٢.٤	CN ⁻	٢.٨
Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺	٢.٩ - ٢.٦	Cl ⁻	٢.٢
Ca ²⁺	٣.٤	HCO ₃	٦.٠
Sr ²⁺	٣.٨٥	IO ₃ ⁻	٥.٥
Hg ²⁺ , Pb ²⁺	٥.١ - ٥.٤	فورمات Formate	٤.٦
Ba ²⁺	٦.١٥	F	١.٦

يتطلب التطبيق الناجع للتبادل الأيوني أن يكون معدل هذا التبادل سريعاً . وهناك صفات عديدة للعبء الأيوني تؤثر على معدلات التبادل . لذلك ، فإن أفضل ظروف المبدل الأيوني يجب أن تعكس نسوية بين هذه الخواص التي تشمل حجم الجسيمات ، والقوة الميكانيكية ، والانفخاخ ، والنسامية ومساحة السطح .

(١) مأخوذ عن كتاب J. Inczedy, "Analytical Applications of Ion Exchange". Pergamon, New York, 1966.

(٢) القيم بالنسبة للهيدروجين.

(٣) القيم بالنسبة للهيدروكسيد.

وتسمى المبدلات الأيونية الاصطناعية الشائعة على مبلر من نوع البوليسنيرين . وطبقات البوليسنيرين (بوليمر خطي) ذات قوة ميكانيكية ضئيلة ، وبعد ان يضاف لها مجموعات وظيفية (حامض سلفونيك ومجموعة الأمونيوم الرباعي (Sulfonic acid or quaternary ammonium group) تزداد ذوبانيتها . واذا تم ربط المبلر تشابكياً بادماج ثنائي فينيل بنزين فان ذلك يضيف على المبلر المشترك قوة ميكانيكية ، كما يجعله غير قابل للذوبان في جميع المذيبات حتى عند اضافة مجموعات تبادل قطبية جداً الى المبلر .

وتكون مواقع التبادل بداخل طبقة المبلر المشترك (انظر الشكل ٢٢ - ٣) ، وهي متاحة فقط عندما يتفتح هذا المبلر حيث تباعد سلاسله التي تكون تمرات ضيقة خلال طبقة المبلر المشترك . فعندما يوضع المبدل الأيوني في مذيب قطبي يتفتح بينما يمتد في المذيب غير القطبي . كذلك ، يؤثر تركيز الانكتروليت على درجة الانتفاخ .

ويعطى الربط التشابكي قوة ميكانيكية كما يؤثر إنتفاخ المبدل الأيوني . ولكن في نفس الوقت إذا لم يكن الجزئي الداخلي من المبدل الأيوني متاحاً ، أي إذا كان الانتفاخ ضعيفاً ، فإن كمية ومعدل التبادل الأيوني تنقص بشكل كبير . لذلك ، فإن أفضل الظروف للعمل التحليلي تتوافر في دمج ٨٪ ربط تشابكي في المبلر المشترك ، وهذا يمثل حلاً وسطاً يحقق القوة الميكانيكية والانتفاخ .

وتساهم خواص حجم الجسيمات ومساحة السطح مباشرة في معدل التبادل . فالجسيمات الصغيرة ومساحة السطح الكبيرة تزيد من المعدل . ويعتمد حجم الجسيمات المستعملة على طول العمود ، وقطره ، وما إذا كانت الجاذبية أو الضغط تستعمل لضغط تدفق انطور المتحرك . وبشكل عام ، فإن معظم التطبيقات المخبرية ناجحة باستخدام شبكة ١٠٠ - ٢٠٠ mesh 100-200 أي جسيمات تبادل أيوني (١٩٤٧ - ١٩٧٤) .

ليست المبدلات الأيونية ، في الحقيقة سواند مسامية مثل الألومينا والزيوليتات ، وذلك بالرغم من استعمال اصطلاح « مسامية » ، مع انواع المبدلات الموصوفة هنا . فالفتحات الصغيرة هي نتيجة للانتفاخ ، وليست قنوات أو تجاويف دائمة .

والسعة الكلية (Total capacity) للمبدل الأيوني هي مقياس للكمية الكلية للأيونات الممكن تبادلها في وحدة وزن من المبدل الجاف معبراً عنها (بنلى مول / جرام) ، أو في كل وحدة حجم من المبدل الأيوني المنتفخ بنماء (بنلى مول / مليلتر) . ويتم تعيينها ، بأخذ عينة موزونة من المبدل الأيوني ، ووضعها في عمود ، ثم امرار محلول كلوريد بوتاسيوم خلال العمود ، بزيادة وافترة ، ففي حالة المبدل الكاتيوني على شكل هيدروجين H ، يكون الفيض الخارج من العمود حامضياً ، يمكن معايرته بقاعدة قياسية . أما في حالة المبدل الأيوني ، فيكون المحلول قاعدياً ، إذا كان المبدل في شكل هيدروكسيد (OH) ، ويعين بمعايرة الفيض بحامض قياسي . وإذا كان المبدل على شكل كلوريد (Cl) فيستعمل محلول نترات البوتاسيوم KNO₃ ويعين الكلوريد Cl⁻ الذي تم تبادله بالمعايرة مع محلول قياسي لنترات الفضة AgNO₃ ومن نتائج المعايرة ووزن المبدل يمكن حساب السعة . وسعات مبدلات الكاتيون والأيون الشائعة هي حوالي ٥ و ٣٥ مل مول / جم على التوالي وهي أكبر بكثير من سعات المبدلات الأيونية الطبيعية ، وهذا احد الاسباب الرئيسية تفضيل المبدلات الأيونية الاصطناعية لمعظم التطبيقات .

وعموماً ، فإن المبدلات الأيونية ثابتة تجاه الأحماض القوية بجميع تراكيزاتها ، والقواعد القوية ، وجميع المذيبات العضوية تقريباً . والمبدلات الكاتيونية (حامض قوي) ثابتة حتى حوالي ١٥٠° بينما تكون المبدلات الأيونية (قاعدة قوية) ثابتة حتى حوالي ٧٠° ، ويتوقف ثبات المبدل على شكله . ولا تخزن المبدلات الايونية مطلقاً بشكل هيدروكسيد لأنها تتحلل سريعاً ، وخصوصاً إذا كانت جافة ، ويتم التخزين عادة في شكل كلوريد Cl

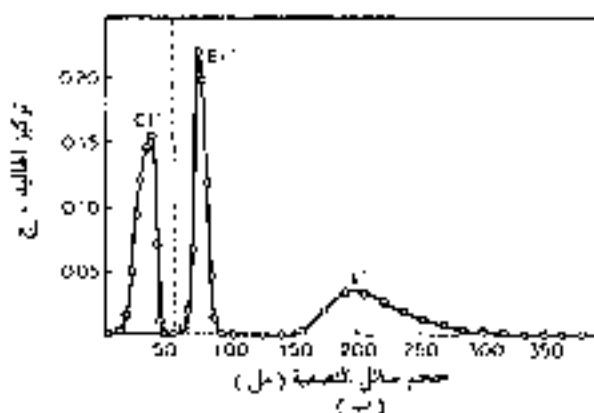
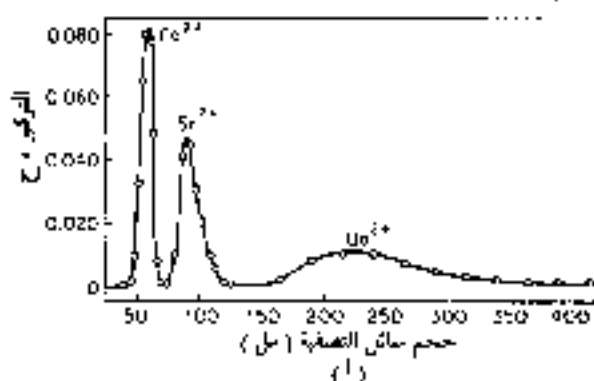
ويجب التحكم في معدلات التدفق في تجارب العمود بسبب الاختلافات في معدلات التبادل والتي قد تختلف اختلافا واضحا للاثانواع المختلفة من عمليات الفصل . وعموما تكون معدلات التدفق في مدى يتراوح بين ٥٠ مل/دقيقة و ٥ مل/دقيقة

اساس عمليات الفصل Basis For Separations

تبقى عمليات فصل المخاليط غير العضوية على احد اساس ثلاثة مختلفة ، هي :

- ١ . عند التركيز المنخفض ، يزداد مدى التبادل بزيادة تكافؤ الأيون المتبادل .
 - ٢ . عند التركيز المنخفض والتكافؤ الثابت ، يزداد مدى التبادل بزيادة العدد الذري .
 - ٣ . يتأثر مدى التبادل بقوة بتكوين معقدات Complexes .
- وبالرغم من فائدة الأمرين الأولين ، إلا أن الطريقة الرئيسية لفصل المخاليط غير العضوية (خصوصا أيونات المعادن) هي بواسطة تكوين معقدات . هذا بالإضافة الى أن الفصل نتيجة الشحنة والحجم يتأثر جدا بالتركيز ودرجة الحرارة ، فكلما زاد هذان العاملان يلاحظ أن سلوك المبدلات يختلف عما هو متوقع .

بصور الشكل (٢٦ - ١) عمليات فصل عديدة مبنية على الحجم . ويلاحظ أن ترتيب ظهور مكونات الخليط في الفيض الخارج من العمود هو المتوقع من تجارب الانتقالية (انظر الجدول ٢٦ - ١) .

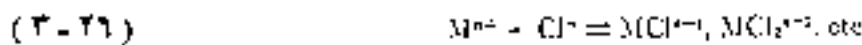


الشكل ٢٦ - ١ : فصل مبني على الحجم (أ) Dowex-50 غرواني ١٩٠ سم × ٢.٥ سم ، ٢٠ ج لأكثات الأمونيوم ، ٥٦ سم/دقيقة . (ب) Dowex 1-10 ١٠٠ - ٢٠٠ شبكة ، ٦.٧ سم × ٢.٤ سم ، ٥٥ مل ٥٠ ج NaNO_2 ، ١٠ سم/دقيقة .

((Taken from R. Kunin, "Symposium Ion Exchange and Chromatography," No. 195, American Society for

Testing Materials, Philadelphia, 1958.1

استعمال العوامل التعميدية بالرغم من ان العديد من العوامل التعميدية مفيدة كمعامل تصفية تنابعة لفصل أيونات المعادن ، إلا أن المتصلة التي تمت دراستها واستخدامها بتوسع فهي أيون الكلوريد . والتفاعل بين أيون المعدن وأيون الكلوريد يتم على خطوات لتكوين سلسلة من المترابكات ويمكن تمثيله كما يلي :



وتتحدد المترابكات الناتجة بتركيز أيون الكلوريد في المحلول حيث يستعمل حامض الهيدروكلوريك كمصدر لأيون الكلوريد . وعموما يمكن اعتبار أن الكاثيون (أيون المعدن) يتحول الى أنيون (معقد من المعدن من الكلور) ، ولذلك ، تكون عملية الفصل هي فصل أنيونات عن كاتيونات لأنه عند تركيز أيون الكلوريد المختلف توجد أيونات المعادن على شكل كاتيونات او معقدات .

يمكن تعيين ظروف التصفية المناسبة بطريقة التجربة والخطأ حيث يوضع كل ايون معدن في عمود المبدل الأيوني ونستعمل تركيزات حامض هيدروكلوريك مختلفة للتصفية التابعية . وبذلك يمكن تعيين تركيز حامض هيدروكلوريك اللازم لإبقاء أيون المعدن على المبدل الأيوني والتركيز اللازم لإخراج أيون المعدن من المبدل الأيوني .

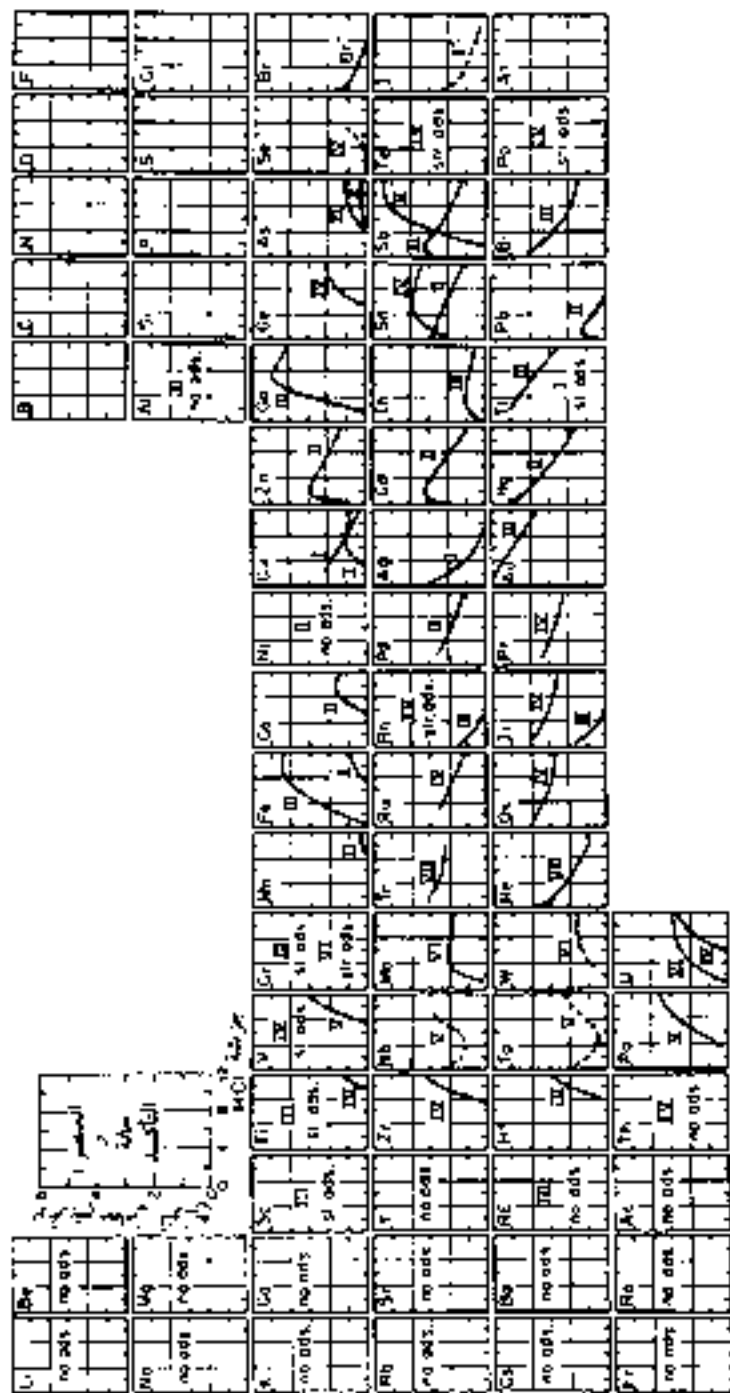
إلا أن الطريقة الأفضل ، هي بتعيين معاملات توزيع (K_D) لأيونات المعادن وعلاقتها بتركيز حامض هيدروكلوريك بواسطة إحدى الطرق المنقطعة او طرق العمود المتعددة . وأكثر الطرق المنقطعة انتشارا تتضمن اتران وزن معلوم من المبدل الأيوني مع حجم معلوم من محلول قياسي لأيون المعدن . ومن ثم ، يتم تعيين كمية أيون المعدن المتبقية في المحلول او على المبدل الأيوني . ومن هذه النتائج نحسب (K_D) المعادلة (٢٢ - ٨) .

وقد تم بتوسع دراسة فصل أيونات المعادن على مبدلات أنيونية قواعد قوية على شكل كلوريد باستعمال حامض الهيدروكلوريك . وفيست معاملات التوزيع لجميع ايونات المعادن والعديد من الأيونات وعلاقتها بتركيز حامض الهيدروكلوريك (٠.٠١ - ١٢ صفي) (0.01-12F) . وبين الشكل (٢٦ - ٢) هذه الأرقام على هيئة جدول دوري .

ويتم التنبؤ بإمكانية فصل زوج معين من أيونات المعادن بمقارنة قيم K_D لها ، فاختار تركيز للحامض بحيث يحتفظ بكل من الأيونين (K_D مرتفعة) . وأول حامض هيدروكلوريك استعمال كخليط للتصفية هو الذي يملك فيه أحد المعادن قيمة K_D مرتفعة بينما K_D للمعدن الأخر منخفضة جدا . والمحلول المثالي هو الذي تكون فيه K_D للاحدهما أكثر من ١٠ بينما K_D للآخر قريبة من الصفر . ثم يفصل أيون المعدن الثاني بتغيير تركيز HCl الى مستوى يجعل قيمة K_D له منخفضة جدا . وإذا وجد العديد من أيونات المعادن يجب العناية أكثر في اختيار تركيز HCl ، وفي حالة الخليط المعقدة جدا يتم غالبا فصل مجموعات .

ويمكن تنخيص الأعداد الموجودة في الشكل (٢٦ - ٢) ، كما هو مبين في الجدول (٢٦ - ٢) ، حيث تركيزات HCl المدونة تمثل اذن مستويات الحامض المطلوبة لتصفية أيونات المعادن ، أي أنه عند تركيزات أقل من هذه التركيزات تبقى أيونات المعادن في العمود . وبين الشكل (٢٦ - ٣) العديد من الكروماتوغرامات .

وتجرى عمليات الفصل الكمية بسهولة على مخاليط كثيرة . وكذلك ، يمكن فصل كمية ضئيلة من أيون معدن عن كمية كبيرة من أيون معدن آخر . ويحدد فصل المعادن وجمعها في اوعية منفصلة فان اية طريقة لتعيينهم تكون مناسبة شريطة ان تكون حساسة بدرجة كافية لذلك ، عند اختيار طريقة التعيين يجب اعطاء بعض الاهتمام تجاه التداخلات (يجب ألا يكون هناك سوى أيون الكلوريد) . والطرق الكمية الشائعة التي تكمل هذه الطريقة هي : الطرق الطيفية الضوئية Spectrophotometry والامتصاص الذري Atomic Absorption والانبعاث الذري Atomic Emission ومعابرات EDTA وتعتبر الطريقة الأخيرة ذات أهمية خاصة لبساطتها وسرعتها وتعدد استعمالها .



(الشكل ٢٦ - ٢ : زمن استبقاء العناصر على مبدأ اتيوني قاعدة قوية من حامض الهيدروكلوريك .
 تعني لا امتزاج لـ $M HCl > ١٧$ تعني امتزاج قليل من ١٢ ج HCl ($١٣ \approx D_v \approx ١$)
 امتزاج قوي $D_v < K$.

[Taken from K. A. Kraus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 195,
 American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958.]

الجدول (٢٦ - ٢) . ترتيب تصفية تنافسية تقريبي للمعادن باستعمال حامض الهيدروكلوريك (٢٠٠)

العنصر وحالة التأكسد

جزيئة HCl

(A) "Nonadsorbable".	١٢ (أ) مواد لا يمكن امتزازها
Alkali metals	الفلزات القلوية
Alkaline earths	القلويات الترابية
Rare earths (III) Al(III), Ni(II), Y(III), Ti(II), Au(III), Th(IV)	الفلزات الأرضية النادرة (III) وفلزات
(B) Slightly adsorbed:	(ب) مواد يمكن امتزازها بدرجة بسيطة
Sc(III), Ta(III), V(IV), Cr(III), As(V)	فلزات
D, Mn(II), In(III)	فلزات
(C) Slightly or not adsorbed,	(ج) مواد يمكن امتزازها بدرجة بسيطة
readorbsible at low.	أو عدم امتزازها ، يمكن إعادة
M HCl, Cu(I), Rh(III),	امتزازها عند جزيئة منخفضة
Ag(I), In(III), Pb(II)	لحامض الهيدروكلوريك
Ti(IV)	٩.٥
II(IV) (يميل إلى التبلل)	٨
Zr(IV) (يميل إلى التبلل)	٧.٥
Fe(III), V(V)	٧
U(IV)	٦
Ga(IV)	٥.٥
Cu(II), As(III)	٤.٥
Cu(II) (قد يفصل بـ كرا)	٣
Ga(III)	١.٥
Sb(V) (يزل ببطء)	
Pa(V) (يميل إلى التبلل)	١
U(VI)	
Mo(VI) (يميل إلى التبلل ، قد يفصل بـ أكثر من طبقة)	
Fe(III) (يميل إلى التبلل)	٠.٢٥
Ir(III) (قد يفصل بـ كرا)	٠.٢٥
Zn(II)	٠.٢
Cd(II)	٠.١

R. A. Kram and R. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 105, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1956.

(١) مأخوذة عن

(٢) ملاحظة . الأيونات التالية يصعب إزالتها في أوساط الكلوريد :

Ru(IV), Rh(IV), Pt(II), Pd(IV?), Sn(II), Sb(III),
Co(IV), Ir(IV), Pu(III?), Au(III), Hg(II), Th(IV), Bi(III).

(أ) متراكبات الكلوريد القوية :

Oxanions: Cr(VI), Te(VII), ITe(VII)

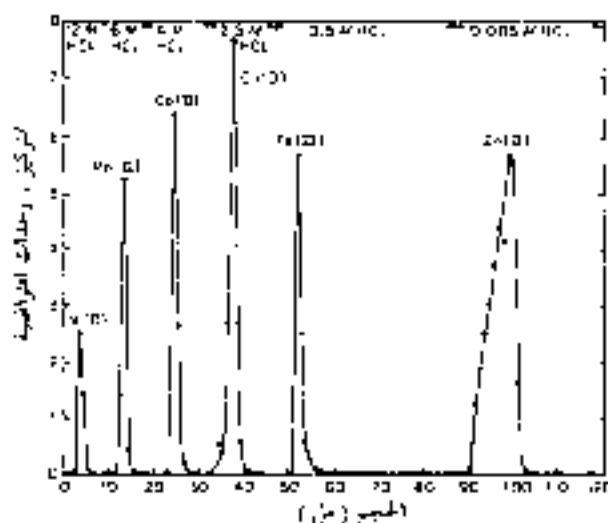
(ب) أوكسي أيونات

Hydrolyzable ions: Nb(V), Ta(V), W(VI), Sn(IV)

(ج) أيونات يمكن تحليلها بنفاه

ويمكن استعمال متصلات Ligands غير عضوية أخرى بطريقة مماثلة ، وهذه تشمل HF , HBr , HI , HNO_3 , ومعظمها (عند الأحماض الهالوجينية) أكثر انتقائية من HCl ، لأنها تكون معقدات فقط مع القليل من أيونات المعادن . وبين الشكل (٢٦ - ٤) قيم K_D للعديد من أيونات المعادن ، باستعمال مخاليط $\text{HF} \cdot \text{HCl}$ ومبدّل انيوني ، كما بين الشكل (٢٦ - ٥) جدولاً يوضح الطريقة المفضلة للتحليل ، وفصل خليط معدني معقد ، باستخدام مجموعة من ظروف الفصل بالتصفي .

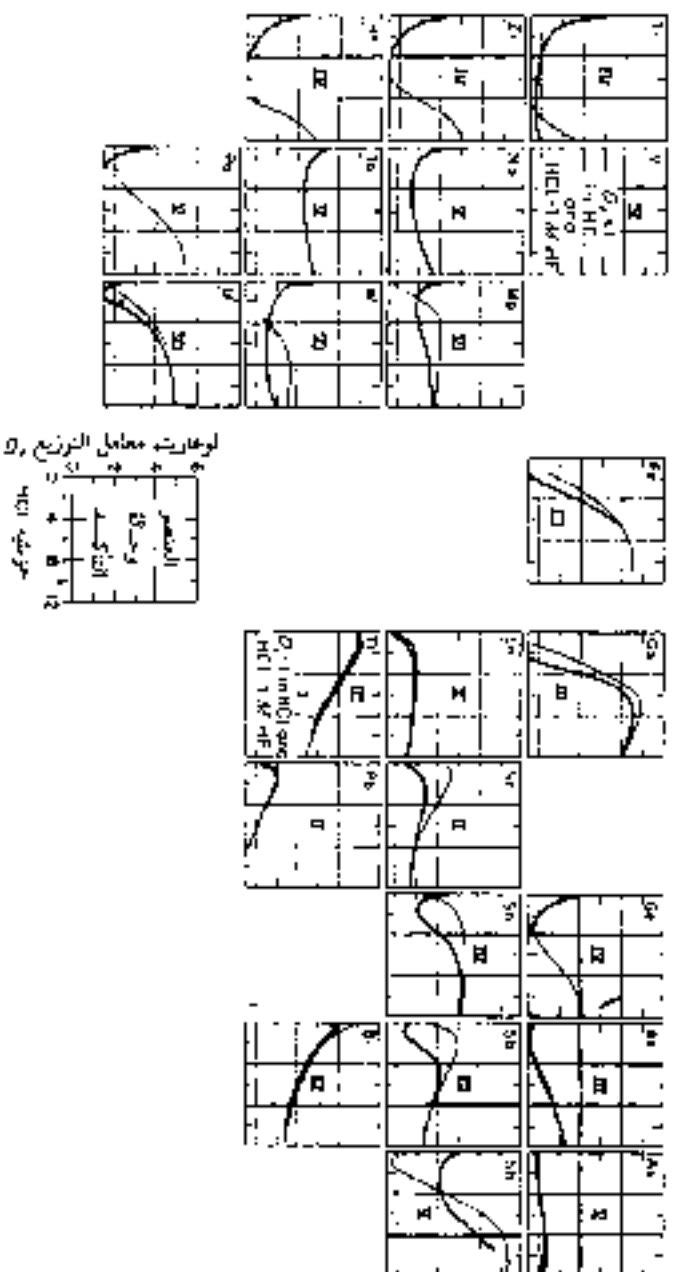
وفي وجود تراكيزات عالية من HCl ، يُحتفظ بالعديد من أيونات المعادن بواسطة المبدلات الأنيونية ؛ على شكل معقدات مع الكلور . فإذا خُفّض تركيز HCl ، فإن هذه المعقدات تنكسر ، وتبعد أيونات المعادن عن المبدّل . ويتوقع حدوث العكس تماماً ، إذا استعمل مبدّل كاتيوني (حامض قوي) . أي أنه يجب الحصول على قيم توزيع عالية عندما تكون تراكيزات HCl منخفضة (حيث المعقدات غير متكونة أو متكونة جزئياً) ، وقيم توزيع منخفضة عند تركيز HCl المرتفعة (حيث تتكون المعقدات) وقد تحققت هذه النتائج تجريبياً واعطت خطة بديلة لفصل أيونات المعادن .



شكل ٢٦ - ٣ : فصل نموذجي للعناصر على مبدّل انيوني قاعدة قوية باستعمال حامض الهيدروكلوريك .

[Taken from K. A. Kraus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry" No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958]

إن التغيرات في قيم K_D بتغير تركيز HCl ليست كبيرة ، بالمقارنة مع القيم الملاحظة مع المبدّل الأنيوني ، والسبب الرئيسي لذلك ، هو أن رابط الكاتيون إلى موقع التبادل الأنيوني على المبدّل الكاتيوني ، أقوى بكثير من رابط معقد هذا الكاتيون إلى المبدّل الأنيوني . وحتى إقامة تراكيزات عالية من H^+ سوف لا يسبب انخفاضاً حاداً في قيمة K_D للكاتيونات متعددة الشحنة . وعلى كل حال ، فإن العديد من عمليات الفصل العملية ممكن .



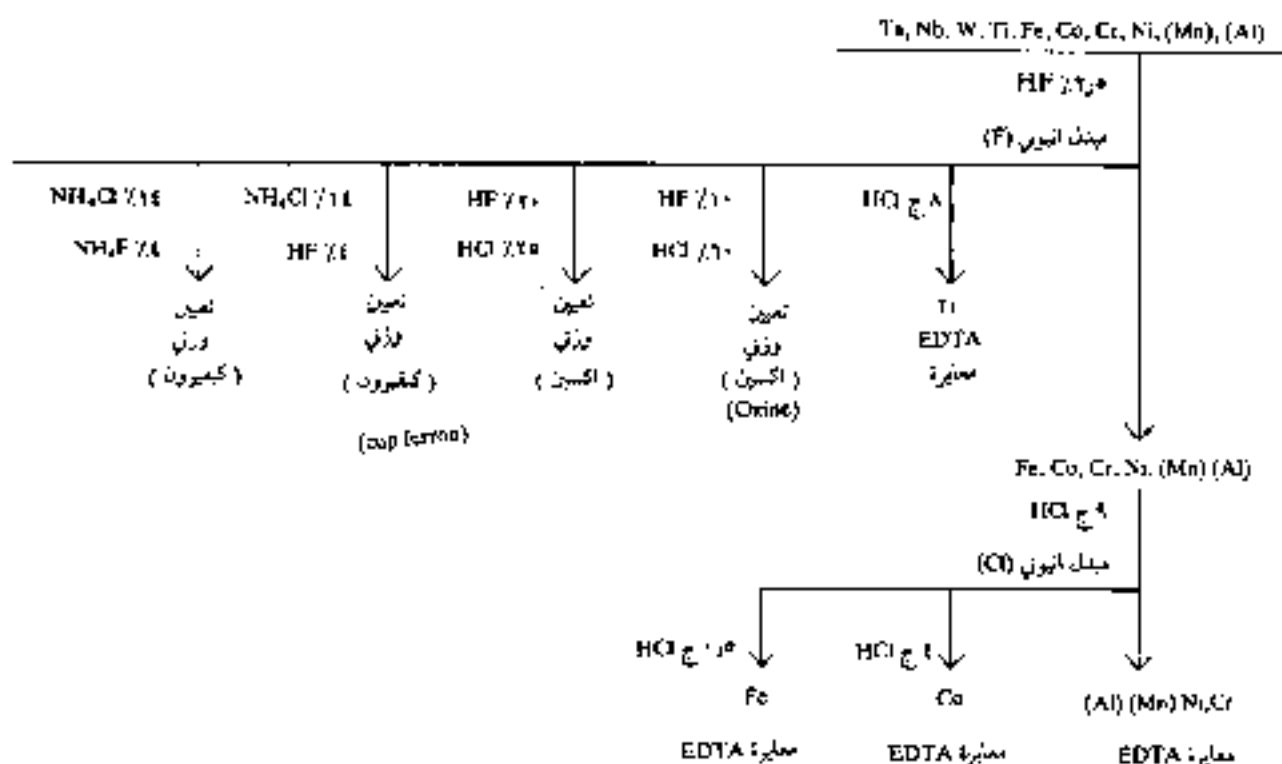
الشكل (٢٦ - ٤) . استبقاء عناصر عديدة على مبدأ انيون من تخليط حامضي الهيدروكلوريك والهيدروفلوريك . (---) معاملات التوزيع في غياب HF ؛ (-) معاملات التوزيع في خليط HCl-HF . [علة ٧ ج HF فيها عدا الزركونيوم (١٧) ، والتانيوم (١٧) ، والتجديوم (٧) ، والبروتاكتيوم (٧) حيث ج HF] = ١٥ .

[Taken from K. A. Kraus and T. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958.]

فصل المخاليط العضوية . يمكن فصل المركبات العضوية ذات الصفة الأيونية (حامض أو قاعدي) باستخدام مبدلات أيونية ومبدلات كاتيونية ويستعمل كل من النوع الحامضي أو القاعدي الضعيف والقوى . إلا ان عمليات الفصل ليست مقصورة على الجزئيات العضوية ذات الصفة الأيونية فالعديد من المركبات العضوية غير الأيونية تسبقى بواسطة المبدلات الأيونية بالامتزاز أو بالتمليح Salting out أو بالحجم ، أو بتفاعلات أخرى بين المبدل والمذاب . وبالاختبار الصحيح لظروف الفصل بالتصفي يمكن التفصل .

ولأن للعديد من المركبات العضوية اما عديم أو محدود الذوبان في الماء ، لذا يجب استعمال مذيبات عضوية كمخاليط ، للفصل . وعموماً ، وتعا لنوع المذاب ، تكون معدلات التبادل (أو الاستبقاء) أبطأ ، ودرجة انتفاخ الراتنج اقل ، والتفكك في المبدل اقل ، كما يزداد تحلل الملمر . وحتى ان السعة الكلية للمبدل تجاه مذاب عضوي قد تكون مختلفة تماماً ، عما هو موجود ، كسعة التبادل للمبدل ، وذلك ممكن ، لأن استبقاء الجزئ العضوي قد يكون نتيجة الامتزاز ، أو تفاعل ما آخر بين المبدل والجزئ العضوي ، بالإضافة الى التبادل .

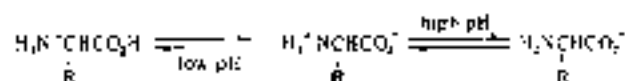
عمود مبدل ايوني : مبدل انيوني قاعدي قوي (٢٠٠ - ٤٠٠ شبكة) ؛ قطر : ٢٥ مم ؛ طول ٢٠ سم ؛ وزن العينة : ١ جم



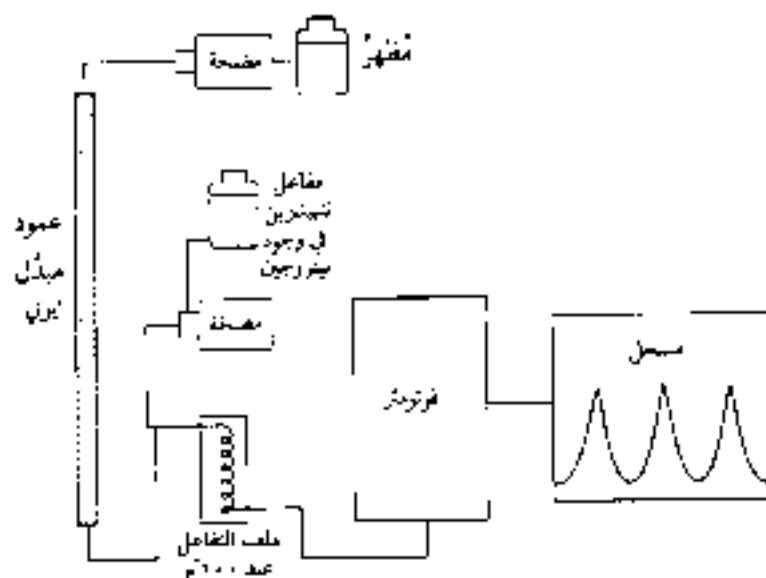
الشكل ٢٦ - ٥ : رسم تخطيطي يبين النتائج لعملية فصل وتحليل سبيكة درجة حرارة مرتفعة .

(Taken from J. Inczedy, "Analytical Applications of Ion Exchange," Pergamon, New york, 1966.)

يعتبر فصل الأحماض الأمينية والبيبتيديات Peptides والبروتينات Proteins إحدى المجالات المثيرة للاهتمام . فهذه الجزيئات تحتوي على مجموعات قابلة للتأين تتأثر بقوة بالرقم الهيدروجيني ، وبذلك :



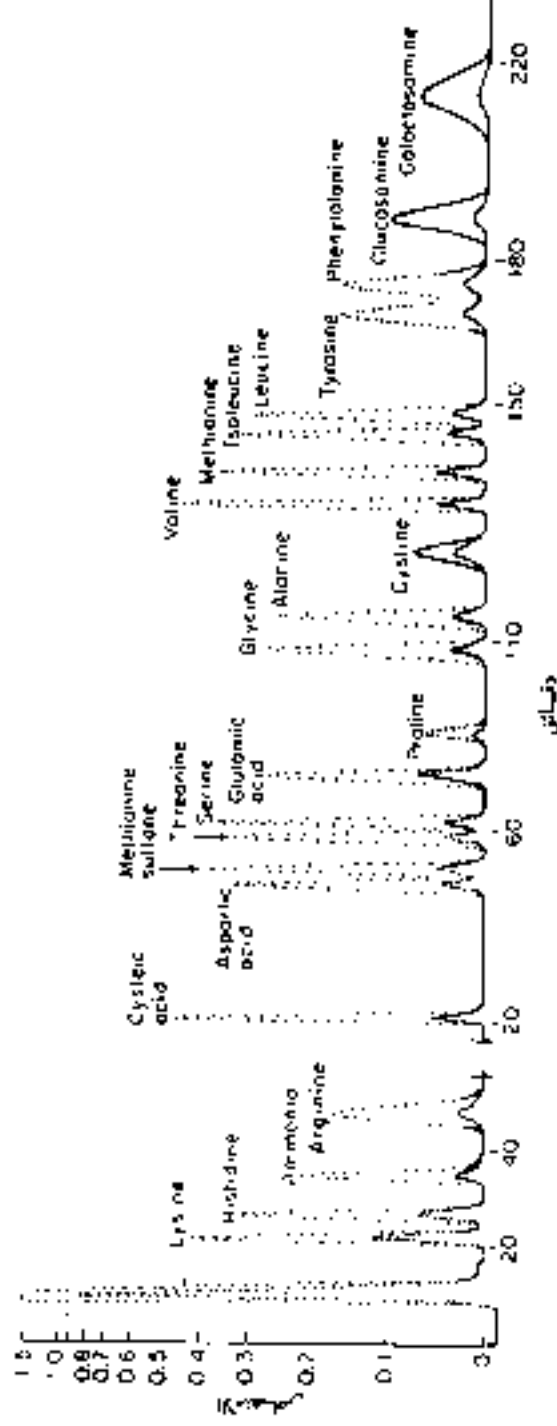
بتغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول تتغير الخاصية القطبية الأيونية للأحماض الأمينية والمركبات الأخرى ويستعمل هذا كأساس للفصل على المبدلات الكاتيونية . وفي الواقع فإن كروما توجرافي التبادل الأيوني لعبت دورا هاما في أحداث الأحماض الأمينية والبيبتيديات والبروتينات .



الشكل ٢٦ - ٦: تصميم عام لمحلل أحماض أمينية أوتوماتيكي .

وعموما ، فالمشغرات في فصل الأحماض الأمينية تنتج عن اختيار المبدل والرقم الهيدروجيني pH ، وتركيز الأنواع الأيونية في عامل الفصل بالتصفي ، ونوع السلسلة الجانبية في الخماض الأميني . ويتم ، في الوقت الحاضر ، تحليل الأحماض الأمينية أوتوماتيكيا . ويظهر الشكل (٢٦ - ٦) تصميميا نموذجيا لذلك ، حيث يطبق خليط الأحماض الأمينية كيميا على المبدل الكاتيوني ويضخ عامل الفصل (محاليل سترات منظمة) خلال العمود (هذه المحاليل تزداد فيها قيمة الرقم الهيدروجيني تدريجيا) . ثم يخلط العقبض الخارج من العمود مع نبيدريين Ninhydrin في غرفة التفاعل ويمرر خلال مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer فعند ظهور حامض أميني من العمود يحدث تفاعل مع النبيدريين ويلاحظ الامتصاص . وتسجيل تغير قوة الامتصاص بتغير حجم عامل الفصل بالمليتر ينتج الكروماتوجرام .

يبين الشكل (٢٦ - ٧) كروماتوغراما فعلياً لفصل أحماض أمينية . وتكون معدلات التدفق عادة حوالي ٥٠ مل / دقيقة ، ودرجة حرارة العمود ثابتة عند ٥٠° م ، ويتم الفصل الكامل والتحليل في مدى أربعة ساعات . ويضبط ظروف الفصل بعناية ، واختيار الفوتومتر وضبط الكروماتوغراف يمكن التحليل الكمي لكميات صغيرة جدا من الأحماض الأمينية تصل إلى ١٠^{-٦} مول (١ نانومول 1 nanomole) . وفي الحقيقة ، فقد امكن تقدير كمية الأحماض الأمينية المتروكة نتيجة بصمة إبهام على كأس زجاجي .

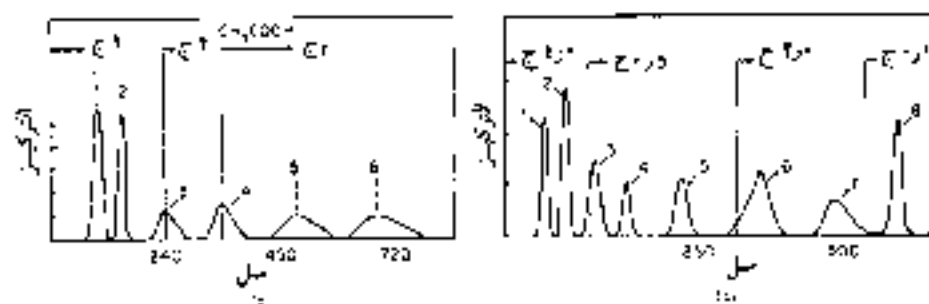


الشكل ٢٦ - ٧ : كروماتوجرام نموذجي لفصل خليط أحماض أمينية على مُبدل كاتيون حامض قوي بواسطة
 تحليل أحماض أمينية ، وزن العينة ٠.٧٥ ميكرومول (umole) ، الظروف : درجة حرارة العمود ٥٥°م ، معدل التدفق ،
 ١ مل/الساعة. تم فصل الأحماض الأمينية القاعدية على عمود ٥ سم × ٠.٩ سم ، وفصلت الأحماض الأمينية
 المتعادلة والحمضية بمعدل ٥٧ سم × ٠.٩ سم

[Taken from M. M. Benson and M. M. Patterson, Anal. Chem. 37, 1108 (1965).]

وتحليل الببتيدات والبروتينات ، فنها تحليل بالماء أولا ، وتفصل الاحماض الامينية الناتجة ويتم التعرف عليها وتعيينها . الا ان هذه النتائج لا تسمح بالتنبؤ بالتوزيع الحقيقي للاحماض الامينية في الببتايد او البروتين ، بل يجب اجراء دراسات اخرى لتحقيق هذا الغرض . ويشكل عام ، فإن الطريق المستعملة لفصل الاحماض الامينية يمكن ان تستعمل لفصل مخاليط الاحماض الامينية والبروتينات .

ويمكن فصل العديد من المخاليط العضوية المختلفة على وانتجات التبادل الايوني والشكلان (٢٦ - ٨) و (٢٦ - ٩) يصوران امثلة متعددة . وتستعمل اعمدة المبدلات الايونية في طريقة الضغط العالي . وبين الشكل (٢٦ - ١٠) تطبيقا يجمع بين قوة التبادل الايوني مع الضغط العالي وذلك في كروماتوجرام لفصل عينة بول لشخص عادي مقارنة بعينة مأخوذة من مريض بالتهاب الكلية Nephritis . وقد كان هناك اكثر من ١٠٠ قمة مختلفة في عينة البول وقت اجراء البحث ، ولم يكن الكثير منها معروفا بوجوده قبل اجراء هذا الفصل . ثم امكن التعرف على عدد منها وبذلك فإن هناك امكانية لاستعمال الكروماتوجرام لاغراض التشخيص الطبي .



الشكل ٢٦ - ٩ : امثلة لفصل جزيئات عضوية على مبدلات ايونية . (ا) فصل كحولات على راتينج كاتيوني بالطريقة المعروفة بكروماتوغرافيا الإذابة .

(٢) ن - كحول اميلي n-amyl alcohol	(١) ثلاثي بيوتيل الكحول tert-butyl alcohol
(٤) ن - كحول هبتايل n-heptyl alcohol	(٣) ن - كحول هكسايل n-hexyl alcohol
(٦) ن - كحول نونايل n-nonyl alcohol	(٥) ن - كحول اوكتايل n-octyl alcohol

(ب) فصل كحولات على راتينج انيوني بطريقة تعرف باسم كروماتوغرافيا التعليل .

- (١) جلسيرين glycerine ، (٢) كحول ميثيلي methyl alcohol ، (٣) بروبنيل جليكول propylene glycol ، (٤) كحول ايثيلي ethyl alcohol ، (٥) كحول ايزوبروبيلي isopropyl alcohol ، (٦) كحول ثلاثي بيوتيل tert-butyl alcohol ، (٧) كحول ثنائي بيوتيل sec-butyl alcohol ، (٨) كحول ن بيوتيلي n-butyl alcohol . (J. Inczedy, "Analytical applications of Ion Exchangers," Pergamon, New York, 1966.) مأخوذ من :

- ١ . ما خاصية المبدلات الايونية الاحماض القوية وانقواعد القوية الشائعة والتي تفسر عدم فوائدها في الماء ؟
- ٢ . لماذا يفضل ان توضع طبقات المبدل الايوني دائما في العمود على شكل طين سائل على طريقة التعبئة الخافقة ؟
- ٣ . اقترح طريقة تجريبية يمكن ان تستعمل لتحديد اي الايونات المفضل لمبدل كاتيوني حامض قوي (H^+ أو Ag^+) .
- ٤ . ما الأنواع التي ستوجد في الفيض الخارج من العمود اذا مررت المحاليل التالية خلال مبدل ايوني حامض قوي على شكل بوناسيوم K-form .
 - أ . محلول نكلوريد صوديوم NaCl
 - ب . محلول فوسفات احادي الصوديوم NaH_2PO_4
 - ج . محلول يحتوي على حامض هيدروكلوريك HCl وحامض كبريتيك H_2SO_4 .
- ٥ . هل يمكن استعمال المبدلات الايونية في طريقة الغلة في الكيمياء التحليلية ؟ اعط أمثلة .
- ٦ . مرر (٤٠) مل من محلول كلوريد بوناسيوم ٠.١٥٠٠ صيغي (ص) KCl خلال عمود مبدل حامض قوي على شكل H ، وجمع الفيض الخارج من العمود وخفف الى ٢٥٠ مل في دورق قياس حجمي Volumetric flask . اكتب التفاعلات التي تحدث واحسب تركيز الأنواع الموجودة في الدورق .
- ٧ . مرر (٣٠) مل من محلول ٠.٢٠٠٠ ص فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 خلال عمود مبدل قاعدية قوية على شكل Cl^- وجمع الفيض الخارج من العمود وخفف الى ٢٠٠ مل في دورق محدد السعة . اكتب التفاعلات التي تحدث واحسب تركيز الأنواع الموجودة في الدورق .
- ٨ . اذا كانت سعة مبدل ايوني حامضي قوي هي ٤٧٠ ملي مول / جم من الراتنج . احسب عدد مليجرامات Mg^{2+} Na^+ التي يمكن استيعابها بواسطة ٢.٢٥٠ جم من الراتنج .
- ٩ . يمكن فصل المعادن القلوية على راتنج كاتيوني باستعمال ٠.١ ص محلول حامض هيدروكلوريك HCl كعامل فصل . فاذا احتوى الخليط على المجموعة من Li^+ الى Cs^+ تنبأ بترتيب الفصل .
- ١٠ . اقترح محاليل HCl التي يمكن ان تستعمل كمعامل لفصل المخاليط التالية من مبدلات ايونية على شكل (Cl-form) Cl^- :
 - أ . $Fe(III)-Co(II)$
 - ب . $Co(II)-Ni(II)$
 - ج . $Mg(II)-Cd(II)-Zn(II)-Co(II)-Cu(II)$
 - د . $UO_2(II)-Th(IV)$
- ١١ . اذا تم تحليل ببتايد Peptide مائيا وكذلك تم التعرف على وتعيين كل حامض اميني ناتج ، فلماذا لا يمكن استعمال المعلومات الناتجة لتنبؤ بترتيب الاحماض الامينية في الببتايد ؟
- ١٢ . اقترح طريقة تجريبية لتحديد معامل توزيع Cu(II) على مبدل انيوني على شكل (Cl-form) Cl^- عند تركيزات حامض هيدروكلوريك ٠.٦ و ٠.١ و ٠.٠١ ص .

الفصل السابع والعشرون الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction

مقدمة Introduction

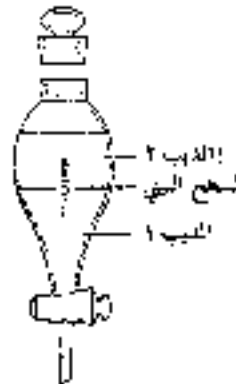
الاستخلاص بالمذيبات أو الاستخلاص من سائل الى سائل (Liquid-Liquid extraction) ، هي عملية تجزئة ، حيث يوزع المذاب نفسه بين طورين لا يمتزجان . وعموماً فإن العملية الأساسية هي نفسها ، كما في كروماتوغرافيا التجزئة ، والاختلاف فقط في الطريقة التجريبية ، التي تجري بها في المختبر . ومن الناحية التاريخية ، جاءت عملية الاستخلاص بالمذيبات أولاً ، ثم اُضيف ادراك هذه العملية الى فهم كروماتوجرافيا التجزئة .

وتعتبر طريقة الاستخلاص بالمذيبات طريقة نموذجية ، لتتبع المركبات العضوية ، ويمكن أن تستعمل لعمليات الفصل الكمي للمركبات العضوية وغير العضوية . وسيناقش في هذا الفصل النظم غير العضوية ، فقط .

وعلى الرغم من أن اساليب الكروماتوغرافيا الأكثر حداثة قد اعطت البديل لعملية فصل معينة ، الا ان طريقة الاستخلاص بالمذيبات لا تزال تحتفظ بشعبيتها كطريقة فصل متعددة الاستعمال . وقد يكون السبب الرئيسي لذلك ، هو سهولة اجرائها ، وبساطتها ، وسرعتها ، وتعدد استعمالاتها ، وامكانية تكرارها . فمثلاً ، الجهاز المطلوب لها بسيط ، مثل قمع قاصل (Separatory funnel) . هذا ، بالإضافة الى امكانية تطبيق استخدام الطريقة على كميات ضئيلة ، وكميات كبيرة ، وغالباً ما تؤدي الى فصل كامل ونظيف .

قانون التوزيع Distribution LAW

ينص قانون التوزيع على ان المذاب يوزع نفسه بين طورين سائلين غير مختزجين ، بحيث أنه ، عند الاتزان وعند درجة حرارة معينة تكون النسبة بين تركيز المذاب في الطورين ثابتة . ويصور الشكل (٢٧ - ١) الاتزان عبر السطح



الشكل ٢٧ - ١ : توزيع المذاب S بين المذيبين ١ و ٢ .

البيني ، وخلال الطورين . فعند توزيع المذاب S بين مذيبين (1, 2) ، تكون معادلة التوزيع هي :

$$K = \frac{[S]_2}{[S]_1} \quad (٢٧ - ١)$$

حيث K معامل التجزئة ، او معامل التوزيع عند درجة حرارة معينة ، ولا يتأثر بالتركيز ، ويعبر عنه بتركيزات الاتزان في الطورين . ويجب ملاحظة التشابه بين المعادلة (٢٧ - ١) ، ومعادلة معامل التجزئة في الكروماتوغرافيا (الفصل ٢٢) .

وقانون التوزيع مفيد جدا ، وغالبا ما يصف الملاحظة التجريبية الحقيقية ، الا انه ليس دقيقا ، لانه لا يقسم أية خطوات اتزان قد تحدث في أي من الطورين . ولهذا السبب أعيد تعريف قانون التوزيع معبرا عنه بنسبة التوزيع Dis-tribution ratio (D) ، حيث يعبر عن التركيزات في الطورين بالتركيزات الكلية بدلا من تركيزات الاتزان .

$$D = \frac{\text{التركيز الكلي في المذيب ١}}{\text{التركيز الكلي في المذيب ٢}} \quad (٢٧ - ٢)$$

$$D = \frac{\text{total concentration in solvent 2}}{\text{total concentration in solvent 1}}$$

وهذا يعني ان يشمل التركيز النصفي جميع الانواع بما فيها النوع المقصود في المذيب ٢ والمذيب ١ . ويمكن كتابة علاقة بين النسبة المستخلصة percent extracted (E%) ونسبة التوزيع (D) :

$$E\% = \frac{D \times 100}{(m_1/m_2) + D} \quad (٢٧ - ١٣)$$

حيث V_1 و V_2 هي حجوم المذيبات ١ و ٢ . وإذا تساوى الحجمان تبسط المعادلة (٢٧ - ١٣) الى :

$$E\% = \frac{D \times 100}{1 + D} \quad (٢٧ - ٣ ب)$$

ونسبة الاستخلاص اصطلاح مفيد لتمثيل الارقام التجريبية فمثلا ، من المعتاد رسم علاقة بين (E%) وانعكاسات التجريبية مثل (pH ، تركيز المواد المستخلصة . . الخ) ، وان تمثيل النتائج بهذه الطريقة يُسهّل اختيار افضل الظروف لعملية الفصل .

وفي عمليات الاستخلاص الكمية يكون احد المذيبات ماء والآخر مذيباً عضوياً . لذلك ، ففي المعادلات العامة (٢٧ - ١) الى (٢٧ - ٣) المذيب ١ (هو الماء W) والمذيب ٢ هو الطور العضوي (O) وتصبح هذه المعادلات :

$$\frac{D \times 100}{(w_o/w_a) + D} = E\% , \quad \frac{\text{total concentration}_a}{\text{total concentration}_a} : \frac{[S]_a}{[S]_w} = K$$

حيث النقطة اقامة هي استخلاص المذاب في الطبقة العضوية .

وينضج من المعادلة (٢٧ - ٣) انه كلما اقتربت (E%) من ١٠٠٪ تقترب D من ∞ كحد . هذا بالإضافة الى انه اذا كانت (E%) في مدى بين ٩٩ - ١٠٠٪ يجب ان تكون D في مدى بين ٩٩ الى ∞ . وتبعاً لذلك ، فعندما تقترب D من ١٠٠ ، وباجراء عملية استخلاص واحدة بحجوم متساوية يمكن اعتبار الاستخلاص كليا .

والاستخلاص الكمي ليس فاصراً فقط على العمليات التي فيها $D \leftarrow 100$ أو أكبر . فالطريقة السهلة لتحقيق ذلك هي بالتفياح بالاستخلاص عدة مرات أو باستمرار . ويلاحظ أن الاستخلاص المستمر مماثل ، من حيث المبدأ لكروماتوغرافيا التجزئة بالعمود . ولذلك ، فسيتأقش في هذا الفصل ، والطريقة المتقطعة من الناحية الرياضية فقط . لنفترض أن V_0 مل لمحلول مائي يحتوي على X جم من مذاب استخلص بواسطة V_0 مل من مذيب عضوي غير مخترج بالماء . وبعد الاتزان في الاستخلاص الأول يوجد X_0 جم في الطور المائي و X_0 جم في الطور العضوي ، أو

$$\frac{x_0}{v_0} = \text{التركيز في الطور المائي}$$

$$\frac{x_0}{v_0} = \frac{(x - x_1)}{v_0} = \text{التركيز في الطور العضوي}$$

ولذلك ،

$$\frac{x - x_1}{v_0} / \frac{x_0}{v_0} = \frac{x_0}{x_0} = D$$

و

$$\left(\frac{v_0}{Dv_0 + v_0} \right) x = x_0$$

فإذا ما أحررت عملية استخلاص أخرى للطبقة المائية باستخدام V_0 من المذيب ، فسيكون وزن المذاب المتبقي في الطبقة المائية هو X_1 . ولذلك ، وبعد الاستخلاص الثاني يكون :

$$\left(\frac{v_0}{Dv_0 + v_0} \right) x_1 = x_0$$

وبالتعويض عن X_1 :

$$\left(\frac{v_0}{Dv_0 + v_0} \right)^2 x = x_0$$

وإذا استعمل نفس الحجم للطورين غير المخترجين في عدد من مرات الاستخلاص المتتالية يساوي (n) يكون وزن المذاب المتبقي في الطبقة المائية بعد عدد (n) من الاستخلاصات هو X_n :

(٢٧ - ٤)

$$\left(\frac{v_0}{Dv_0 + v_0} \right)^n x = x_n$$

لذلك ، يتحقق فصل مقبول بإبقاء V_0 صغيرة وإجراء استخلاصات متكررة . ويمكن القول بطريقة أخرى بأن عدة استخلاصات بحجوم صغيرة للطور المستخلص تؤدي إلى استخلاص أكثر اكتمالاً من إجراء عملية استخلاص واحدة بحجم كبير من الطور المستخلص .

من الممكن تقسيم نظم الاستخلاص على أساس الأنواع المُستخلصة ، وهذه النظم هي النظم الكلائية Chelating systems ونظم تجمع الأيونات Ion-association systems هذا بالإضافة الى ان التقسيمات هي للنظم التي توزع فيها الأنواع المشتقة بين مذيب عضوي ومظهر مائي .

النظام الكلائي . تكون الأنواع المشتقة هنا كلاتيات متعادلة الشحنة ، متكونة بين أيونات معادن ومتصلات . وتكون هذه الكلاتيات ، غالبا ، ذائبة جدا في المذيبات العضوية ، مثل الهيدروكربونات والهيدروكربونات الكلورية (Chlorinated hydrocarbons) . والذوبان في المذيب العضوي ليس عاملا محددا (Limiting factor) في العادة ، بل انه ذوبان كلاتية المعدن في الماء . ويسبب هذه الذوبانية المنخفضة ، فان الاستخلاص محدود للتركيزات المنخفضة لأيون المعدن .

وتختلف انتقائية الاستخلاص اختلافا واسعا ، نوازي انتقائية عامل الكلائية (Chelating agent) ، فمثلا ، ثنائي ميثيل جليوكسيم (DMG) معروف بانتقائيته العالية لترسيب النيكل Ni(II) . وبالتالي ، فان معقد Ni-DMG يُستخلص انتقائيا من محلول سترات قاعدي ضعيف بواسطة الكلوروفورم بينما لا تستخلص جميع الكاتيونات الأخرى تقريبا .

وعلى النقيض من ذلك ، فانه املاح الصوديوم لمرکبات ٨ - هيدروكسي كوينولين 8-Hydroxyquinoline وثنائي ايثيل ثنائي ثيو كربامات diethyldithiocarbamate ترسب أكثر من ٢٥ معدنا مختلفا ، ويمكن استخلاص هذه الرواسب بالكلوروفورم $CHCl_3$. ولكن بضبط الرقم الهيدروجيني pH وادخال عوامل حنجة Masking agents يمكن ان تكون طريقة الاستخلاص بعض الانتقائية . والجدول ٢٧ - ١ يدون المعادن التي تستخلص تماما بهذين الكلاتيين بينما يدون الجدول ٢٧ - ٢ العديد من الكلاتيات الأخرى الشائعة المفيدة في الاستخلاص .

الجدول ٢٧ - ١ : المعادن المستخلصة بواسطة A - هيدروكسي كينولين و ثنائي اثيل ثنائي ثيوكار ياميت
١ ب .

1	H																		He
2	Li	Be																	He
3	Na	Mg																	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	No	Lw		

1	H				دولانی ایمل ثانی ٹیوکار دیت																He
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac																		
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mw	No	Lw				

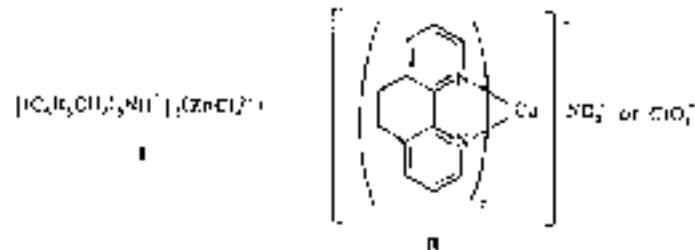
(أ) مأخوذ من :

[R. Belcher and C. L. Wilson, "New Methods of Analytical Chemistry", 2nd. ed, 1964 by R. Belcher and C. L. Wilson. Reprinted by permission of Van Nostrand Reinhold Company].

(ب) المناطق المظلمة تعني استخلاصاً كلياً .

Acetylacetone	استيل أسيتون
8- Hydroxyquinoline	٨ - هيدروكسي كوينولين
Dimethylglyoxime	ثنائي ميثيل جليوكسيم
N-Nitrosophenylhydroxylamine ammonium salt (cupferron)	ن - نيتروزوفينيل هيدروكسل أمين ملح أمونيوم
Diphenylthincarbazone	ثنائي فينيل ثيوكاربازون
Toluene-3, 4-dithiol	تولوين - ٣ - ٤ - ثايثول
Sodiumdiethyldithiocarbamate	صوديوم ثنائي ايثل ثنائي ثيوكاربامات
Potassium xanthate	بوتاسيوم زانثيت
Quinalizarin	كوينالزارين
Salicylaldoxime	سالييل الدوكسيم
1-Nitroso-2-naphthol	١ - نيتروزو - ٢ - نافتول

نظم تجمع الأيونات . الميزة الرئيسية هذه المجموعة هي ان المجموعات المشتقة تتكون بتجميع الأيونات . ويمكن اقتراح ثلاثة أنواع عامة : الأول ، حيث يرتبط أيون المعدن بأيون كبير الحجم او يكون ايون المعدن جزءا من كلاًب مشحون يحتوي على مجموعات عضوية كبيرة مرتبطة بأيون معاكس . والأمثلة عن هذين : المركب (I) الذي يمكن استخلاصه في الزيلين Xylene والمركب (II) الذي يستخلص في الكلوروفورم .



يشتمل المركب (I) في استخلاص ايون الزنك ، بينما يستعمل المركب (II) في استخلاص أيون النترات وأيون البيركلورات .

والنوع الثاني من نظام تجمع الأيونات هو مركب من نوع تناسقي الترابط ، يتكون بين أيونات معدن وأيونات مثل الهاليد ، والنيتوسيانات ، والنترات حيث يلعب المذيب المستخلص دوراً حيوياً في المجال التناسقي Coordination sphere للمعدن المستخلص . ويكون المذيب العضوي المستعمل ، عادة مذيباً محتويًا على الأكسجين (مثل الأثير ، والكيتون ، والكحول ، والاستر) غير قابل للامتزاج مع الماء . ولما كان المذيب جزءاً من الأنواع المستخلصة فإنه يدعى عادة بنظام

الاستخلاص الاوكسوني oxonium extraction system . والنموذجي لذلك هو استخلاص $Fe(III)$ من حامض HCl في ثنائي اثير Diethyl ether حيث صيغة الأنواع المستخلصة هي $[(C_2H_5)_2OH]^+ [FeCl_4]^- [C_2H_5)_2O]_2 = 1$

أما النوع الثالث من نظام تجمع الأيونات فيتضمن أنواع مستخلصة عبارة عن املاح مكونة بين الأيون المطلوب وأيون مضاد ذي وزن جزيئي كبير . وهي تذوب في مذيبات عضوية بسبب تكوين تجمعات او جزيئات غروية Micelles . ومثال ذلك ملح أيون معدن لحامض دهني والذي يمكن اشتقاقه في الكلوروفورم و $CHCl_3$. وبين الجدول (٢٧ - ٣) امثلة اضافية لهذه الأنواع الثلاثة العامة لنظم الاستخلاص بتجميع الأيونات .

أساليب الاستخلاص ومتغيراتها EXTRACTION TECHNIQUES AND VARIABLES

يعتبر الاستخلاص المتقطع Batch extraction أبسط أنواع نظم الاستخلاص للأغراض الكمية . كذلك ، توجد اساليب استخلاص مستمرة ولكنها لن تناقش في هذا الكتاب .

الجدول ٢٧ - ٣ : أمثلة لمصطلحات مفيدة في الاستخلاص بتجميع الأيونات .

Carboxylic acids	أحماض كربوكسيلية	Fluoride	فلوريد
High molecular weight amines	أمينات ذات وزن جزيئي مرتفع	Chloride	كلوريد
Tetraphenylarsonium salts	املاح تيرافينيل ارسونيوم	Bromide	بروميد
Tetraphenylphosphonium salt	املاح تيرافينيل فوسفونيوم	Iodide	يوديد
Heterocyclic polyamines	هتيروسيكلك امينات متعددة	Nitrate	نترات
		Thiocyanate	ثيوسيانات
Organo phosphorous acids, esters, and oxides			احماض فوسفور عضوية ، امترات ، وأكاسيد

وفي طريقة الاستخلاص المتقطع ، يؤخذ حجم معين من محلول يحتوي على الأيون المطلوب ، مع حجم معين من مذيب عضوي ، في قمع فاصل كمثري الشكل ، ويحدد ضبط الظروف التجريبية في الطبقة المائية مدى الاستخلاص . وبعد الرج الشديد للإسراع في الوصول الى حالة الاتزان ، يتم فصل الطبقتين بفتح صنبور القمع الفاصل لتصرف احداهما .

توجد اشكال مختلفة من النوع الاساسي للمقمع الفاصل كمثري الشكل . فعثلا ، تتوافر اقمار ميكرونية (صغيرة) ، واقمار ماكرونية (كبيرة) . كما ان بعض الاقمار مصمم ليتم تصريف الطبقة العليا بدلا من الطبقة السفلى ، وهذا التصميم مفيد للانظمة التي تكون الطبقة العضوية فيها اقل كثافة من الطبقة المائية ، ولذلك تكون الطبقة العضوية هي العليا . ويعتمد التصميم المعلن المختار على التطبيق والتفضيل الشخصي . الا انه ، بشكل عام ، يستعمل القمع الفاصل المعتاد الكمثري الشكل في معظم التطبيقات .

متغيرات الاستخلاص . تتضمن عمليات الاستخلاص اولا تحويل الأنواع الموجودة الى كلابات او نظم تجمع ايوني . لذلك فإن المتغيرات التجريبية في الطبقة المائية والتي تتعامل مع هذه العمليات تكون ذات أهمية بالغة . وقد تمت مناقشة هذه المتغيرات بإختصار في الفصل الخامس عشر . ففي تطبيقات الاستخلاص بالمذيب تكون اهم المتغيرات هي ضبط قيمة الرقم الهيدروجيني pH وتركيز المتصلة .

كذلك ، فإن اختيار المذيب المستخلص له نفس القدر من الأهمية . فلأغراض الكمية ، يجب ان يكون للمذيب قيمة توزيع كبيرة في المذيب المعين بينما تكون قيم التوزيع للمكونات الأخرى في الخليط صغيرة جدا . لذلك ، يجب ان يؤخذ في الاعتبار خواص نظام التجمع الأيوني او الكلابة المستخلصة (انظر الفصل الخامس عشر) . كما يجب مراعاة العديد من الخواص الأخرى للمذيب ، وهي :

- ١ . سهولة استخلاص المذاب من المذيب العضوي . والطرق المعتادة لذلك هي التليان او الإستصال Stripping . والاستتصال يعني إعادة استخلاص الأنواع المستخلصة من الطبقة العضوية في طبقة مائية جديدة .
- ٢ . درجة امتزاج الطورين
- ٣ . الأوزان النوعية (الكثافات) لكلا الطورين .
- ٤ . الميل لتكوين مستحلبات
- ٥ . السُمية Toxicity وقابلية الاشتعال .
- ٦ . إمكانية استعمال نظام من خليط من مذيبات عضوية .

SUMMARY

المخلاصة Summary

إن اقتراح الأنواع العديدة من الاستخلاصات الكمية المفيدة التي يمكن استعمالها ، امر خارج عن مجال هذا الكتاب ، إلا ان بعض الأمثلة المعينة قد أعطيت في الجداول من (٢٧ - ١) الى (٢٧ - ٣) .

ففي عملية الاستخلاص ، يستخلص النوع المطلوب من بقية المكونات الموجودة في المحلول المائي الى طور عضوي . كما يمكن بدلا من ذلك استخلاص المواد المتداخلة الى الطور العضوي ، وابقاء النوع المطلوب في الطبقة المائية . لذلك ، فإن الاتجاه يجب ان يكون نحو استعمال ظروف تجريبية تجعل الفصل المطلوب ممكنا . وذلك يعني ان النسبة بين معاملات التجزئة (انظر الفصل ٢٢) يجب أن تكون كبيرة جدا ، او ان تكون قيمة D للنوع المطلوب فصله كبيرة بينما قيمة D للأنواع المتداخلة صغيرة جدا .

إن القيمة العملية العامة لعملية الاستخلاص ، مثل أية عملية فصل أخرى ، هي انه بمجرد إزالة المواد المتداخلة فإن الطريقة المختارة لإكمال التحليل يمكن ان تُبنى على مستوى تركيز النوع الموجود أكثر من أن تُبنى على أنواع التداخلات الموجودة . فمثلا ، تعتبر طريقة الاستخلاص مع استخدام معايرة EDTA انتقائية ، وسريعة ، وقوية ، ودقيقة كطريقة عامة لتحليل أيونات المعادن .

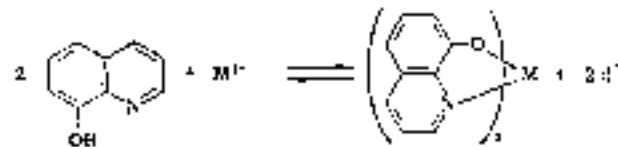
وبالإضافة الى الانتقائية التي توفرها طريقة عزل أيون المعدن على شكل كلابة او تجمع ايوني في طبقة عضوية ، فإن وجود المذيب العضوي يمكن ان يزيد من حساسية تعيين أيون المعدن . فمثلا ، نجد ان العديد من المتصلبات المفيدة

للاستخلاص تكون ايضا مفيدة ككواشف في الطرق الطيفية الضوئية لأيونات المعادن . فوجود أيون المعدن على شكل كاتبة او تجمع أيوني في الطبقة العضوية غالبا يؤدي الى قوة امتصاص جزئية Molar absorptivity كبيرة مما يؤدي الى زيادة في الحساسية .

وفي طرق الانبعاث يمكن ادخال الطبقة العضوية المحتوية على مترابط المعدن مع المتصلة مباشرة في المصدر . وغالبا ما يؤدي وجود المذيب العضوي الى زيادة في الحساسية بمعدل يصل الى ١٠ او ١٠٠ ضعف بالمقارنة بالماء .

أسئلة Questions

- ١ . قارن الفروق والتشابهات بين كروماتوغرافيا التجزئة والاستخلاص بالمذيب .
- ٢ . لماذا تكون كاتبات المعادن اكثر قابلية للاستخلاص من الاملاح غير العضوية بواسطة المذيبات العضوية ؟
- ٣ . اشرح لماذا يفضل ان يكون النوع المستخلص في انطور الاكثر كثافة في عملية الاستخلاص بالمذيب .
- ٤ . اقترح الاسباب التجريبية والكيميائية التي تؤثر في المظاهر الكمية للاستخلاص .
- ٥ . يستخلص العديد من أيونات المعادن في مذيبات عضوية مثل مترابط ٨ - هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline فإذا كان التفاعل العام هو -



- ٦ . اشرح لماذا يعتمد الاستخلاص على الرقم الهيدروجيني pH .
- ٧ . اقترح طريقة يمكن ان تستعمل لاجراء عملية استخلاص مستمرة .
- ٨ . من الطرق المستعملة كثيرا ان يستخلص مقدار ضئيل من ايون معدن من خليط معقد في طور عضوي ثم يتم ادخال الطور العضوي مباشرة في التلهب في مقياس الطيف اللهب . ومن الملاحظ في هذه التجربة ان الحساسية اعلى لايون المعدن في الطور العضوي منها في الماء . اشرح هذه الملاحظة
- ٩ . احسب معامل توزيع اليود بين رابع كلوريد الكربون CCl_4 والماء اذا كانت ٩٨.٥٪ من اليود في ٥٠ مل ماء تستخلص في ٥٠ مل من رابع كلوريد الكربون .
- ١٠ . معامل توزيع مترابط معدني ٣.٩٤ وذلك لاستخلاصه من الماء في ميثيل ايسوبوتيل كيتون methyl isobutyl ketone . فإذا استعملت مذيبات مائية وكيتون بمقادير من ٥٠ مل ، احسب عدد الاستخلاصات المطلوبة لازالة ٩٩.٩٪ من المعدن من المحاليل المائية .

الفصل الثامن والعشرون

مقدمة في الكيمياء الكهربائية

Introduction to Electrochemistry

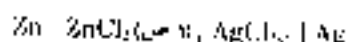
مقدمة Introduction

من الممكن تصنيف الأساليب التقنية لطرق التحليل الكهربية إلى مجموعتين رئيسيتين ، هما : الطرق الفولتامترية (Voltammetric methods) (طرق قياس الفولت - أمبير) عند عندما يكون التيار المار بالخلية صفراً (طرق القياس الجهدية Potentiometry) ، والطرق الفولتامترية عندما يكون للتيار المار بالخلية قيمة محددة (بشأن هذه الطرق عادة بالطرق الفولتامترية Voltammetry) . وفي طرق القياس الجهدية التي بُحِثت بالتفصيل في الفصول : العاشر ، والحادي عشر ، والثالث عشر ، تُقاس جهود الخلايا الكهروكيميائية مع الأخذ في الاعتبار عدم السماح بمرور تيار ملحوظ أما الطرق الفولتامترية (وهي التي ستبحث هنا باختصار) فيُسمح فيها بمرور تيار كهربائي خلال الخلية الكهروكيميائية وذلك حتى يحدث التحليل الكهربائي electrolysis . ويمكن تعريف التحليل الكهربائي بأنه العملية التي تتحول فيها مكونات محلول الخلية من حالة تأكسد معينة إلى حالة تأكسد أخرى ، وذلك بواسطة التيار الكهربائي المار خلالها ، ويحدث هذا على سطح القطب الملاصق لمحلول الخلية .

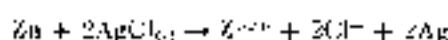
والقطب (Cathode) في خلية التحليل الكهربائي هو ، القطب الذي يستقبل الإلكترونات من مصدر القوة الدافعة الكهربية الخارجي ، وينتجها إلى المتفاعلات في المحلول ، ويحدث الاختزال على سطح هذا القطب . أما القطب الآخر فيستقبل بدوره الإلكترونات من المحلول ، ويعد بذلك مركزاً لحدوث عملية التأكسد ، ويُعرف هذا القطب بانعكاس (anode) .

خلية التحليل الكهربائي The Electrolytic Cell

لقد وُصفت طرق القياس الجهدية وتطبيقات الخلية الجلفانية في الفصلين العاشر والحادي عشر . وطبقاً لما ذُكر سابقاً ، فإن الخلية الجلفانية تمتلك القدرة على توليد طاقة تلقائية على شكل جهد . وبالمقابل فإن خلية التحليل الكهربائي هي التي يجب أن يُبذل عليها جهد خارجي ، وذلك لتزويد الخلية بطاقة قادرة على إزغيم تفاعل كهروكيميائي ما على الحدوث . فلنأخذ مثلاً ، الخلية التي تحوي زوج القطبين ، خارصين - فضة ،



والتفاعل التلقائي الذي سيحدث في هذه الخلية هو :



وسيتولد عن ذلك جهد مقداره ٠.٩٨٥ فولت .

فاذا بُدِّل على هذه الخلية جهد أكبر من فولتية الخلية التلقائية ومعاكس لها ، فسيؤدي ذلك إلى إرغام التفاعل السابق على الانعكاس بالشكل التالي :



ويصبح قطب الخارصين في هذه الحالة هو المهبط . ويقابل هذا التفاعل عملية شحن charging الخلية الجلفائية .

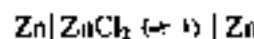
هذا وقد تمَّت القياسات في الخلايا الموصوفة في الفصول الثلاثة ، ١٠، ١١، ١٣ عندما كانت قيمة التيار المار بين القطبين صغيرة لدرجة لا تُذكر . وهكذا فإن نواكيز المواد الفعالة كهربائياً electroactive species في محاليل الخلايا المذكورة لم تتغير . وبالمقابل ، ففي الطرق المبينة في هذا الفصل ، يمرَّر في الخلية تيار كهربائي ملحوظ الذي يؤدي بدوره إلى تغير تركيز العينة في الخلية (أي أن المواد الفعالة كهربائياً تتحلَّل بعملية التحليل الكهربائي) .

الاستقطاب التركيزي Concentration Polarization

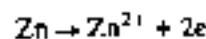
عندما يبذل جهد على خلية كهروكيميائية فإن المحلول الساكن (غير المتحرك) يعمل كموصل معدني ، وينطبق عليه قانون أوم ، وذلك على النحو التالي .

$$iR = E$$

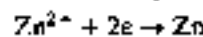
حيث تُمثِّل : E الجهد المبذول بالفولت ، i التيار بالأمبير ، R المقاومة بالأوم . هذا ، ويجب أن تكون العلاقة بين الجهد والتيار علاقة خطية (Linear function) ، وليسو الحظ ، فإن هذه العلاقة ليست خطية في حالة الخلايا الكهروكيميائية . ونأخذ مثلاً ، الخلية التالية :

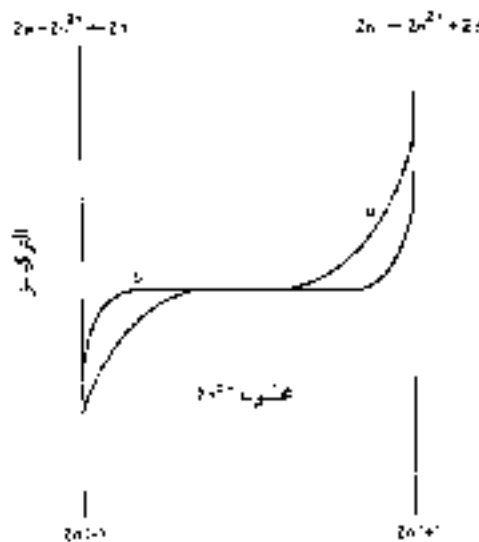


فاذا ازداد فرق الجهد بين قطبي الخارصين ، فإن تدرُّج التركيز (concentration gradient) على القطبين يتغير على الصورة الموضَّحة في الشكل ١-٢٨ . هذا ويؤكِّد خارصين المصعد كما يلي :



في حين أن أيونات الخارصين ، تُختَزَل على المهبط كما يلي :

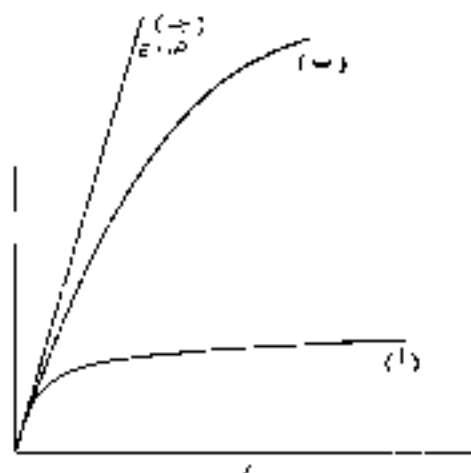




الشكل ٢٨-١ : تدرج تركيز $Zn(II)$ على كل من مصعد ومهبط الخارصين (أ) التدرج في محلول ساكن ؛ (ب) التدرج في محلول عرك .

ويتمثل التأثير الكلي لما يحدث على الاقطاب في اختلاف تراكيز أيونات الخارصين على كل من القطبين مختلفه بشكل واضح . وكلما إزداد فرق الجهد بين القطبين ، يزداد التباين بين تركيز الخارصين على كل منها . ويتغير الجهد على كل من القطبين وفقاً لمعادلة نرنست على النحو التالي :

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{Zn^{2+}} \quad (3-28)$$



الشكل ٢٨-٢ : انحراف سلوك المحلول عن قانون أوم (أ) الانحراف في محلول ساكن ؛ (ب) الانحراف في محلول عرك ؛ (ج) موصل معدني مثالي .

ويؤدي هذا التغير في الجهد إلى توليد قوة دافعة كهربائية عكسية (back emf) وإعطاء منحني ، التيار - الفولتية ، مشابه للمنحنى (أ) في الشكل ٢٨-٢. وتدعى هذه الظاهرة ، الاستقطاب التركيزي . ويلاحظ أن منحني التيار انفعالية يستوي في النهاية ، وذلك لأن انتشار الأيونات من ، وإلى ، كل من القطبين ، يصل إلى حالة الثبات ، وهكذا ، فإن التيار المقابل لهذا الجزء من المنحنى يسمى التيار النهائي (التيار المحدد) limiting current . وتسمى نظام الخلية عند قيمة التيار هذه ، النظام الموجّه بالانتشار diffusion controlled system .

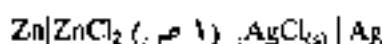
ومن ناحية أخرى ، فإذا حُرِّك محلول الخلية ، فإن التدرج في التركيز ، الملاحظ على الأقطاب ، يصبح أقل جذوة منه في حالة المحلول الساكن . ويؤدي ذلك إلى قوة دافعة كهربائية عكسية أقل ، بحيث أن التيار سيكون عند أي جهد مبدول في حالة المحلول المحرك أكبر منه في حالة المحلول الساكن (المنحنى ب في الشكل ٢٨-٢) .

وفي كلا الطرفين ، سواء كان الانتشار هو العملية المتحكم بها بحركة الأيونات في المحلول (المحلول الساكن) ، أو حالة المحلول المحرك ، فإنه سيحدث انحراف عن حالة الموصلات المعدنية (الشكل ٢٨-ج) . وهكذا فيلزم بذل فولتية زائدة على الخلية ، حتى تبقى قيمة التيار المار بها مماثلة لما يحدث في حالة الموصلات المعدنية .

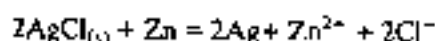
Equilibrium and Non-equilibrium Electrode Systems

أنظمة الأقطاب المتوازنة وغير المتوازنة

افترض الخلية الجلفانية التالية :



التي يكون تفاعلها على النحو التالي :

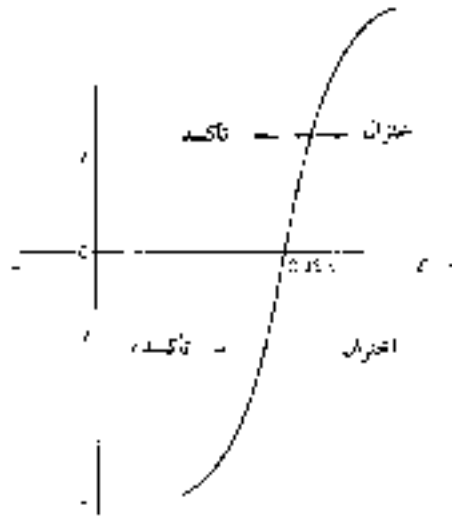


وسبكون جهد الاتزان equilibrium potential ، E ، المتولد من هذه الخلية ، تحت ظروف يكون فيها المحلول ساكناً ، ٠.٩٨٥ فولت . وكذلك فإن التيار الكلي المار بالخلية يتطوّر بالعلاقة التالية :

$$i = i_{\text{مهبط}} + i_{\text{مصدر}}$$

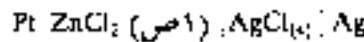
حيث المهبط هو التيار ذو القيمة الموجبة (المشار له بالإشارة + ، في الشكل ٢٨-٣) الناتج عن تفاعل الإختزال والمصدر هو التيار ذو القيمة السالبة (المشار له بالإشارة - ، في الشكل ٢٨-٣) الناتج عن تفاعل التأكسد . وإذا كان الجهد المبدول مساوياً لجهد الاتزان ، فإن : $i_{\text{مهبط}} = i_{\text{مصدر}}$ ، أي أنه لا يمر تيار في الخلية في هذه الحالة . ويوضح الشكل ٢٨-٣ الوضع الذي يكون عنده التيار المار في الخلية صغيراً ، وكذلك يُشاهد عليه كل من تفاعلي المهبط والمصدر .

أما إذا كانت الفولتية المبدولة على الخلية مختلفة عن جهد الاتزان ، فسيحدث التحليل الكهربائي ، وتقرب مكونات المحلول في الطبقة الملاصقة لسطح القطب من حالة اتزان جديدة . ويكون بالامكان تتبع اتجاه تفاعل المهبط أو المصدر .



الشكل ٣-٢٨ : التغير في التيار بدلالة التغير في الجهد المبذول على خلية جلفانية

فلو افترضنا الخلية التالية :



إن هذه الخلية سوف لا تعطي جهداً تلقائياً (كما في الخلية الجلفانية) ، وذلك لأن قطب الزنك ليس في حالة اتزان مع بقية النظام . ونظراً لذلك ، فإن تيار المهبط فقط هو الذي يُشاهد ، عندما يُبذل جهد خارجي على هذه الخلية . وعند زيادة الفولتية ، نلاحظ زيادة ضئيلة جداً في التيار (أنظر الشكل ٣-٢٨) ، ويُسمى التيار الضئيل المتولد ، التيار المتخلف (residual current) . وتستمر هذه الزيادة الضئيلة ، في التيار ، حتى تصل الفولتية إلى حوالي ٠.٩٨٥ فولت . وعند هذه الفولتية ، تبدأ عملية اختزال أيونات الخارصين ، وينرسب فنز الخارصين على قطب البلاتين (يسمى قطب البلاتين ، قطب عامل (working electrode) . ويصاحب عملية الاختزال هذه زيادة في التيار . فإذا كان محلول الخلية ساكناً (أي أن الانتشار فقط هو الذي يتحكم بحركة الأيونات) فإن الزيادة في التيار متصل إلى قيمة نهائية تسمى بالقيمة المحددة limiting value ، وأي زيادة في الجهد بعد ذلك سوف لا تؤدي إلى زيادة في التيار الدار بالخلية . وتسمى التيار عند هذا الحد بـ تيار الانتشار diffusion current . وتسمى النقطة (الجهد) التي يبدأ عندها الزيادة في التيار جهد التحلل (decomposition potential) .

ولدراسة خصائص القطب العامل ، يجب أن يقاس جهده بالنسبة لقطب مقارنة داخلي (نقد تمت دراسة أقطاب المقارنة في الفصل العاشر) .

ومن الجدير بالذكر ، أن جهد الخلية الكلي ، E مجموع كل من الفرق بين جهد المصعد (E معد) وجهد المهبط (E مهبط) من جهة والجهد المتولد من مقاومة محلول الخلية (هبوط الجهد الأومي iR) من جهة أخرى . وعند

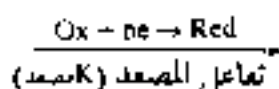
إدخال قطب مقارنة قياسي في محلول الخلية ، فمن الممكن قياس جهد المنبسط بشكل مستقل عن المصعد ، وذلك لأن جهد قطب المقارنة سيبقى ثابتاً ، وهكذا ، فإن عملية قياس جهد القطب العامل ستكون دائماً منسوبة إلى قطب قياسي (قطب المقارنة) .

انتقال الإلكترونات Electron Transfer

إن التفاعل الكلي على القطب يجري بمعدل سرعة ، يتحكم فيه العوامل التالية :

- (١) معدل سرعة انتقال الإلكترونات بين القطب والمواد الفعالة كهربائياً ،
- (٢) معدل سرعة حركة المواد الفعالة كهربائياً (نقل الكتلة mass transport) باتجاه سطح القطب . وهذا ، ويتكون ثابت معدل السرعة rate constant الكلية ، K ، لانتقال الإلكترونات ، من كل من ثابت معدل السرعة على المنبسط ، K_s ، وثابت معدل السرعة على المصعد ، K_a ، ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالي :

$$\frac{K}{\text{تفاعل المنبسط (K)}}$$

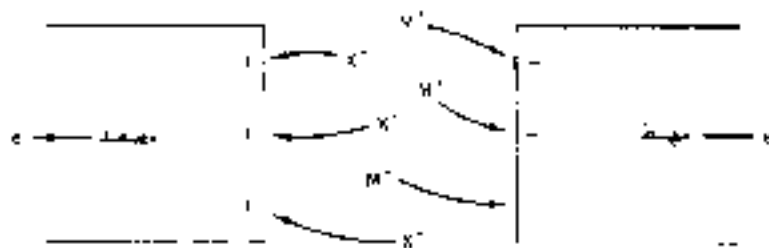


وتكون قيمة K كبيرة ، في الحالة التي يكون فيها معدل سرعة انتقال الإلكترونات كبير ، ويُقال عندئذٍ إن العملية التي تحدث على القطب قابلة للانعكاس ؛ أما إذا كانت قيمة K صغيرة ، فإن العملية التي تحدث على القطب تكون غير قابلة للانعكاس .

نقل الكتلة في الخلية الكهروكيميائية Mass Transport

إن حدوث تناقص في تراكيز المتفاعلات على سطح القطب في الخلية ، أثناء عملية التحليل الكهربائي ، يؤثر على كل من جهد القطب ، وتيار التحليل electrolysis current . وهكذا ، فإن معدل سرعة نقل الكتلة (وهو معدل السرعة التي تتحرك عليه المتفاعلات من قلب المحلول إلى سطح القطب) يعد عاملاً هاماً في عمليات التحليل الكهربائي . وتتم عملية نقل الكتلة هذه بالعمليات الأساسية الثلاث التالية : الهجرة migration ، والانتشار diffusion ، والحمل Convection .

الهجرة Migration إن الهجرة هي عملية تحرك الأيونات تحت تأثير الشدّج الكهربائي electrical gradients ، حيث ينجذب كل نوع من الأيونات إلى القطب المضاد له في الشحنة ، ويبين الشكل ٢٨-٤ توضيحاً للهجرة الأيونية داخل المحلول .



الشكل ٢٨-٤ : الهجرة الأيونية داخل المحلول .

وحركة الأيونات بالهجرة ، هي عملية غير مرغوب في حدوثها ، في الطرق الفولتامترية . ويمكن التغلص منها بإضافة الكتروليت مساعد supporting electrolyte . ويكون هذا الألكتروليت إلى مادة خاملة كهروكيميائياً ، و(٢) تركيزه أكبر بكثير من تركيز المواد الفعالة كهربائياً (أعلى بحوالي ١٠٠ مرة أو أكثر من ذلك)

الانتشار Diffusion الانتشار هو حركة المواد الفعالة كهربائياً بتأثير التدرج في التركيز concentration gradient وتتنازل كل من المواد الفعالة كهربائياً بمعدل سرعة انتشار خاص بها ، وذلك عند حركتها خلال طبقة الانتشار diffusion layer ، الملاصقة لقطب ساكن stationary electrode ، موضوع في محلول ساكن . وتعتمد سرعة الانتشار على خواص كل من الأصناف المنتشرة والمذيب ، ولكنها لا تعتمد تقريباً على نوع الألكتروليتات المحيطة بهذه الأيونات . هذا ، ونُعطي قيمة التيار النهائي I_{∞} في المار أثناء التحليل الكهربائي بالمعادلة التالية :

$$I_{\infty} = \frac{nFDCA}{d}$$

حيث n هي عدد الإلكترونات ، F الفارادي ، D معامل الانتشار ، C تركيز المادة الفعالة ، A مساحة سطح القطب المعرض للمحلول ، d سمك طبقة الانتشار على سطح القطب .

هذا ، وإذا أثر أحد عوامل نقل الكتلة الأخرى على المحلول ، كالتحريك المتّظّم مثلاً ، فإن سمك طبقة الانتشار ، يصل إلى قيمة نهائية ثابتة . ويعد الانتشار هنا بطيئاً ، إذا ما قورن بحالة التحريك الميكانيكي mechanical stirring .

الحمل Convection إن عملية الحمل هي حركة المواد الفعالة كهربائياً ، تحت تأثير الاثارة الميكانيكية ، أو الاثارة الحرارية . فيعمل التحريك الميكانيكي على زيادة سرعة نقل الكتلة ، ونقص في سمك طبقة الانتشار ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة في التيار النهائي ، وعليه ، فيجب التحكم بسرعة التحريك ، حتى يتم الحصول على تيار ثابت . ويكون التحكم بالتحريك ، إما بترك المحلول ساكناً لا يُحرّك ، أو أن تكون سرعة التحريك محدّدة . وإذا استخدم محلول ساكن ، على فترات زمنية طويلة ، فإنه يلزم التحكم بدرجة الحرارة ، وذلك نظراً لحدوث الحمل في المحلول بتأثير الحرارة .

قانونا فاراداي Faraday's Laws هناك علاقة تربط بين كمية المادة المتحللة في عملية التحليل الكهربائي ، وكمية الكهرباء المارة في المحلول . وقد وضع العالم مايكل فاراداي Michael Faraday (عام ١٨٤٣) هذه العلاقة على شكل قانونين ، سمي بقانوني التحليل الكهربائي ، وذلك بعد دراسته المستفيضة للخلايا الانكتروليتية . وهذان القانونان هما :

- ١ - يتناسب مقدار التغير الكيمائي المتولد بتأثير تيار كهربائي طردياً مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول .
- ٢ - تتناسب كميات المواد المختلفة ، المتفاعلة أو المترسبة بفعل كميات متكافئة من الشحنة الكهربائية ، مع الاوزان المكافئة لهذه المواد .

ونُقاس كمية الكهرباء المارة خلال الخلية ، بحاصل ضرب شدة التيار المار بها في زمن مروره . فإذا أُخذ أو اختزل وزن مكافئ واحد من مادة ما ، فإن كمية الكهرباء التي يجب أن تمر خلال المحلول تكون فاراداي واحد (F) . ويمكن أن الفاراداي الواحد حوالي ٩٦٥٠٠ كولوم Coulomb ؛ والكولوم هو كمية الكهرباء المارة في موصل كهربائي عند تيار شدته أمبير واحد خلال ثانية واحدة .

وتجدر الإشارة إلى أنه عند الجمع بين قانوني فاراداي ، يمكن الحصول على علاقة رياضية تربط كمية المادة المؤكسدة أو المختزلة مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول ، وهذه العلاقة هي :

$$W = \frac{1 \times i \times t \times \text{الوزن المكافئ}}{F} \quad (٤-٢٨)$$

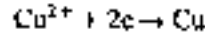
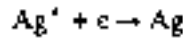
حيث W هي وزن المادة المؤكسدة أو المختزلة ، i شدة التيار بالأمبيرات ، t الزمن بالثواني ، F الفاراداي (٩٦٥٠٠ كولوم) .

ويُعرف الوزن المكافئ لمادة ما ، بالوزن الصبغي أو الوزن الذري لهذه المادة مقسوماً على عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة لكل جزيء أو ذرة أثناء العملية الكهروكيميائية . وتحقق المعادلة (٤-٢٨) فقط في الحالة التي تكون فيها كفاءة التيار current efficiency في العملية الكهروكيميائية ١٠٠٪ . ويُعرف كفاءة التيار لأي عملية كهروكيميائية بأنها النسبة بين التيار المستهلك لتفاعل معين والتيار الكلي المار خلال المحلول . وإذا حصل في الخلية تفاعل كهروكيميائي واحد فقط ، فإن كفاءة التيار هذه العملية تكون ١٠٠٪ .

وإذا افترضنا أن حلين تحليل كهربائي وُجدنا معاً على التوالي بحيث تحوي أحدهما محلول الفضة (I) والآخر محلول النحاس (II) ، فإنه يتصاحب مع مرور كمية من الكهرباء في الخلية مقدارها فاراداي واحد ، طلاء وزن ذري جرامي من الفضة (أي ١٠٧.٨٧ جم) ونصف وزن ذري جرامي واحد من النحاس (أي ٣١.٧٧ جم) .

المثال ٢٨ - ١ : احسب الوزن الذي يُطلى من كل من الفضة والنحاس عند مرور كمية كهرباء مقدارها ٠.١ فاراداي ، خلال خليتين موصولتين على التوالي تحوي أحدهما محلول الفضة والآخر محلول النحاس افترض أن كفاءة التيار ١٠٠٪ في كلا المحلولين .

تُثقل عملية اختزال كل من الفضة والنحاس في خليتيهما كما يلي :



فالوزن المكافئ للفضة هو $107.9/1$ ، ومن ثم فإن $1 \times 1 = 9650$ كولوم $= 0.1$ فاراداي

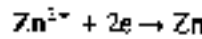
$$\frac{(1/107.9) \times 9650}{9650} = W \quad \text{إذن}$$

$$W = 107.9 \text{ جم فضة}$$

كذلك فإن الوزن المكافئ للنحاس هو $63.54/2$ ، ومن ثم فإن ،

$$W = \frac{(2/63.54) \times 9650}{9650} = 3.177 \text{ رجم}$$

المثال ٢٨-٢ : حُلِّل محلول خارصين كهربائيًا لمدة ٣٠ ثانية باستخدام تيار شدته ١.٠ ملي أمبير . احسب وزن الخارصين المطلي عن القطب (افترض أن كفاءة التيار ١٠٠٪)
حسب التفاعل الكهروكيميائي التالي :



الوزن المكافئ للخارصين $= 65.38/2$

عدد الكولومات المارة خلال المحلول $= 1 \times 1 = 1.0 \times 10^{-3} \times 30 \times 10^3$ ثانية

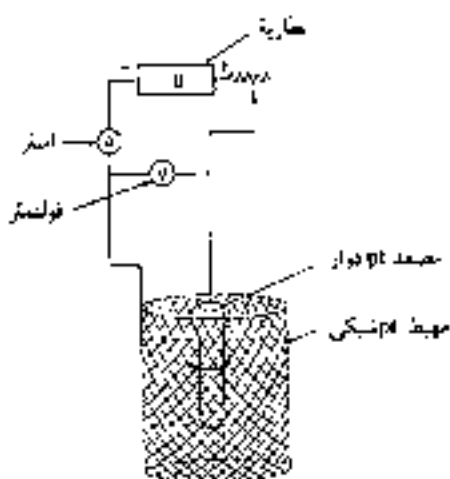
$$W = \frac{(2/65.38) \times 30 \times 10^3 \times 10^{-3}}{9650}$$

$$= 1.0 \times 10^{-3} \text{ جم}$$

طرق القياس (الكهرو ووزنية) Electrogravimetry إن طرق القياس الوزنية الكهربائية (الكهرو ووزنية) هي الطرق التي يتم فيها طلاء كهربائي للفلز ، كميًا ، على أحد الأقطاب الذي يكون عادة من البلاتين . وتُعين كمية الفلز المطلية ، بالفرق بين وزن قطب البلاتين قبل عملية الطلاء الكهربائي وبعده .

وفي عملية الطلاء الكهربائي ، يُرغم تيار بالمرور بين مهبط ، على شكل شبكة اسطوانية من البلاتين ، ومصدر بلاتين على شكل سلك ، وذلك باستخدام الدائرة الكهربائية كالمبينة في الشكل ٢٨-٥ . وعند اكتمال ترسب الفلز ، يؤخذ المهبط ، ويُجفف ، ويوزن . وهناك غاياتان أخريان لتحليل الكهربائي هما : (١) الترسيب الإلكتروليتي (electroly-)

(electrodeposition) ، الذي يتم بواسطة فصل المواد المترسبة على القطب من بقية المحلول (وتسمى بعملية الفصل الكهربائي electroseparation) ، ٢ (والترسيب الإلكتروني الذي يستخدم لأغراض التحضير الكيميائي (الطلاء الكهربائي electroplating) .



الشكل ٢٨-٥ : تركيب أقطاب البلاتين المستعملة في الترسيب الكهربائي .

الترسيب الكهربائي باستعمال تيار ثابت Constant Current Electrodeposition

إن المبدأ الأساسي لهذه الطريقة هو أن يُضَلَّ تيار مهبطي Cathodic Current ثابت (إذا كان المطلوب هو الترسيب على المهبط) على خلية التحليل الكهربائي ، وبالنسبة للمادة الأسهل اختزالاً على المهبط سترسب في البداية . فإذا كان في المحلول مادة واحدة فعالة كهربائياً ، فإنها تترسب بشكل كامل . وإذا احتوى المحلول عدة مواد فعالة كهربائياً ، فإنه ليس من الممكن أن تترسب أحد هذه المواد إنتقائياً بوجود المواد الأخرى ، وذلك لأن الجهد على القطب (المهبط) يتغير بشكل مستمر . ويستخدم الجهاز الميّن في الشكل ٢٨-٥ في عمليات التحليل الكهربائي التي تتم تحت تأثير تيار ثابت . ونظراً لأمكان بذل تيار مهبطي كبير في هذه الحالة ، فإن عملية الطلاء تكون سريعة .

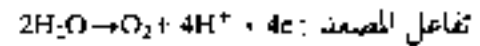
الترسيب الكهربائي بالتحكم بجهد المهبط : Constant Potential Electrodeposition

يعتمد مبدأ هذا الأسلوب التقني على عدم السماح لجهد المهبط (عندما يكون المطلوب هو تفاعل المهبط) بالوصول إلى قيمة تصبح عندها مادة أخرى ، بجانب المادة الأصلية ، فعالة كهربائياً . وهكذا فإن الجهد المبذول على الخلية يجب أن يكون كبيراً ، لدرجة كافية للسماح بتحلل مادة واحدة كهربائياً ، ولكن ليس للمعد التالي يسمح بترسيب المادة الثانية التي تلي الأولى في الفعالية الكهربائية . هذا ، ويجب تخويز جهاز التحليل الكهربائي الميّن في الشكل ٢٨-٥ قبل استخدامه لعملية الترسيب الكهربائي ، وذلك بالتحكم بجهد المهبط . وتتضمن عملية التخويز ، غمس مقارئة في الخلية لقياس جهد المهبط ، بالإضافة إلى بعض التخويز في مجموعة الدوائر الكهربائية circuitry لمنع انحراف جهد المهبط عن القيمة المحددة مسبقاً هذا ويجب أن يكون الفرق بين جهدي احتزال مادتين فعاليتين كهربائياً حوالي ٢ ر ، فولت ،

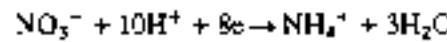
وذلك حتى يمكن ترسيب أحدهما انتقائياً بوجود الأخرى . وعند تغيير جهد المهبط ، يمكن الحصول على ترسيب متعاقب sequential deposition .

ومع أن الترسيب الكهربائي بالتحكم بالجهد يكون أكثر انتقائية من طرق الترسيب الكهربائي باستعمال تيار ثابت ، إلا أن طرق التيار الثابت تستخدم على مدى أوسع وذلك لأن التحليل الكهربائي فيها يكون أسرع . وتظل قيمة التيار ثابتة لا تتغير أثناء التحليل الكهربائي بطرق التيار الثابت ، أما في طرق التحكم بالجهد فإن شدة التيار تكون عالية في بداية التحليل الكهربائي ولكنها تناقص إلى حوالي الصفر عند اقتراب الترسيب من نهايته .

وترى أن تكون أكثر طرق القياس الوزنية الكهربائية استعمالاً هي التي يُعَيَّنُ بواسطتها النحاس . وتكون التفاعلات على كل من مهبط ومصعد البلاتين في هذه الطريقة على النحو التالي :



وتتم عملية التحليل الكهربائي هنا بوجود حامض الكبريتيك أو النيتريك في المحلول . ويجب أن لا يكون تركيز الحامض كبيراً جداً ، وإلا فإن غاز الهيدروجين سيتكون على المهبط ، كنتجج لاختزال أيونات الهيدرونيوم عليه . ويتداخل التفاعل المؤذي لتكوين غاز الهيدروجين مع عملية طلاء النحاس على المهبط ، مسبباً تفتت النحاس المترسب وسقوطه عن سطح القطب . ويمكن منع اختزال أيون الهيدرونيوم بإضافة أحد أملاح النترات إلى المحلول ، فيُخْتَرَلُ أيون النترات إلى الأمونيا وفقاً للتفاعل التالي :



ويتم في هذه الطريقة الحصول على طبقة متجانسة من طلاء النحاس على المهبط ، وتكون هذه الطبقة ملتصقة به تماماً بحيث لا تكون عرضة للتفتت . هذا ويجب أن تكون الأقطاب المستخدمة في عملية التحليل الكهربائي نظيفة وخالية من الشوائب مثل المواد الدهنية التي تمنع الفلز من الالتصاق على سطح القطب .

وتجدر الإشارة إلى أن بعض الأيونات تُجَلَّ ليتدخل في عملية الترسيب الكهربائي للنحاس . ومن المحتمل أن يكون تداخل أيون الكلوريد أكثر وضوحاً من غيره للأسباب التالية :

- ١ - يؤكسد أيون الكلوريد السالب إلى غاز الكلور على المصعد . وحال تكون هذا الغاز فمن الممكن أن يتفاعل مع كل من فلز النحاس المترسب على المهبط ومع قطب البلاتين نفسه . وسيكون وزن المادة المترسبة في النهاية أقل مما هو متوقع .
- ٢ - ويتداخل أيون الكلوريد أيضاً في عملية اختزال النحاس (II) إلى فلز النحاس ، وذلك لأن أيون الكلوريد السالب يكون معقداً مع أيون النحاس (II) مؤدياً إلى ثبات الأخير في المحلول .

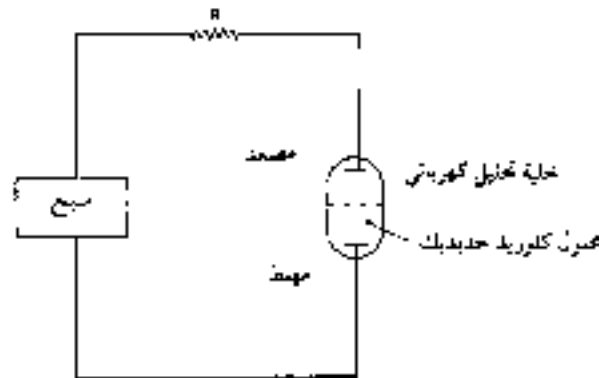
الطرق الكولومترية Coulometry

تنطبق الطرق الكولومترية على الأساليب التقنية التي تعتمد على قياس كمية الكهرباء بالكولوم (أي قياس $\times 10^9$) افترض خلية تحليل كهربائي تحوي أيون فلزي معين ، وأنه يراد تعيين هذا الأيون بقياس حاصل ضرب التيار في زمن مروره في الخلية يمكن استخدام طريقة التيار الثابت أو طريقة التحكم بالجهد لهذا الغرض ؛ فعند ما يُبْدَل تيار ثابت على

الخلية فإن جهدها يجب أن يتغير وفقاً لمعادلة نرنست . وعند استمرار عملية التحليل الكهربائي فإن فرق الجهد بين المهبط والمصعد يزداد كلما نقص تركيز الأصناف المؤكسدة . وهكذا ، فإذا وُجد في الخلية مادة أخرى (أيون فلزي آخر أو المذيب) قابلة للاختزال فاعها في النهاية سندخل في التفاعل ، وعليه فإن التيار المبدول سيبقى لا يختزال هذه المادة بالإضافة إلى أيونات العينة الأصلية . ومن ناحية أخرى فإذا استُخدم جهد ثابت ، فإن التيار يتناقص مع الزمن ، وذلك لتناقص الأيونات التي تحمل التيار في المحلول ، الأمر الذي يؤدي إلى التخلص من التداخلات الناتجة عن التفاعلات المنافسة للتفاعل الأصلي .

ويشيع استخدام كلا الأسلوبين في عمليات التحليل الكيميائي ، فستُستخدم الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت constant potential coulometry ، أساساً في المعايرات الكولومترية Coulometric titrations ، أما الطرق الكولومترية باستعمال جهد ثابت constant potential coulometry فإنها توفر إتقاناً التحكم بالجهد . ومن الأهمية بمكان ملاحظة أن القياسات الكولومترية الكمية لا تحتاج محاليل قياسية للتعبير ، وذلك لأن الكولومتر Coulometer يعبر داخلياً بقياس حاصل ضرب التيار في الزمن .

الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت Constant Current Coulometry يُبين الشكل ٢٨-٦ مخططاً للجهاز المستخدم في الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت . والمكونات الأساسية في هذا الجهاز هي : بطارية أو منبع كهربائي ، ومقاومة عالية للمحافظة على تيار ثابت ، وخلية تحليل كهربائي . وتُفصل الخلية هنا إلى جزئين ، يحوي أحدهما المهبط والآخر المصعد ، وذلك للحد من انتشار الأصناف المختزلة أو المؤكسدة في الأقطاب المتكونة عليها إلى الأقطاب المصادة .



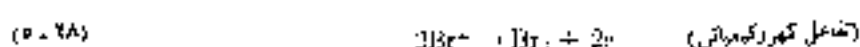
الشكل ٢٨ - ٦ . شكل مخططي لكولومتر بسيط تيار ثابت . مأخوذ من

[G. W. C. Miller and G. Philips, "Coulometry in Analytical Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1967]

وتُستخدم الطرق الكولومترية غالباً . باستعمال تيار ثابت في المعايرات الكولومترية ، وهناك متطلبات أربعة يجب توافرها قبل بدء المعايرة الكولومترية ، وهي : أولاً ، يجب إيجاد مذيب مناسب أو مركب . يكون بمقدوره تزويد الخلية بالمكونات الضرورية التي تعمل على توليد المادة المعايرة بطريقة كهروكيميائية electrochemical generation . ثانياً ، يجب أن تُختار قيمة التيار المستخدم بحيث تكون كثافة التيار current density ، $\frac{A}{cm^2}$ ، (حيث A مساحة سطح القطب) على القطب صغيرة لدرجة كافية تضمن كفاءة تيار مقدارها ١٠٠٪ . ثالثاً ، يجب أن تُختار القطبية المناسبة للتيار current

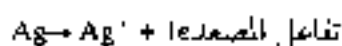
polarity وذلك لتعمل على توليد المادة المعايرة على القطب . وأخيراً ، يجب اختيار طريقة للكشف عن نقطة النهاية . وفي الوقت الذي تتوافر فيه جميع المتطلبات المبينة في الخطوات السابقة ، تصبح عملية المعايرة الكولومترية مشابهة تقريباً للمعايرات التقليدية ، باستثناء استبدال السحاحة بقطب عامل .

فالبروم مثلاً ، مُعَيِّر مفيد جداً في التفاعلات الحسوية ، إلا أنه من الصعوبة بمكان تحضير محلول قياسي منه . وهكذا فمن الممكن توليده ونقيسه في وقت واحد باستخدام الطريقة الكولومترية ويتم ذلك بإضافة أحد أملاح البروم إلى محلول الخلية وأكسده كهربو كيميائياً إلى البروم ، وبذلك تتولد المادة المعايرة موضعياً in situ . هذا وتُعَبَّر كمية البروم المتولدة بقياس التيار المار في الخلية وزمن مروره . ويمكن معايرة الأوليغينات مثلاً بهذه الطريقة ، إذ يُضاف إلى خلية المعايرة عينة المادة المراد تعيينها مع كمية فائضة من أحد أملاح البروم الذائبة ، وتوضع الخلية داخل مقياس العطف الضوئي (المطياف) وعند بدء تمرير التيار ، تبدأ التفاعلات التالية بالحدوث .



وعند تفاعل عينة الأوليغين كلها ، يبدأ الروم المتولد موضعياً بالازدياد حيث يُكشَف عنه بازدياد مقدار الامتصاص absorbance للمحلول في الخلية . ومن ثَمَّ يُقاس الزمن اللازم للوصول إلى نقطة النهاية بِجَرَحٍ . ويمكن بهذه المعلومات حساب كمية الأوليغين في العينة .

ومن أكثر المعايرات المؤلفة كهربائياً استخداماً في النواحي العملية هو أيون الفضة (I) . ويتم ذلك بغرس سلك من الفضة في محلول العينة ليحمل كمصعد ، فتتولد كمية معينة من أيون الفضة (I) وذلك عن طريق التحكم بشدة التيار* المار في الخلية وقباس زمن التحليل الكهربائي . وعند تعيين أيون الكلوريد بهذه الطريقة تحدث التفاعلات التالية :



وعلى المبدأ المذكور أعلاه ، يعتمد عمل مقياس كوتلوف للكلوريد Catlove Chloridometer الذي يُستخدَم لتعيين الكلوريد في البول . ويتكوّن هذا الجهاز أساساً من سلك فضة حلزوني ، يُغْرَس في محلول الكلوريد المراد تعيينه ويعمل هذا السلك كمصعد في خلية التحليل الكهربائي . وعند بدء عملية التحليل الكهربائي يتولد أيون الفضة (I) الذي يُرْسَب أيون الكلوريد ويترسّخ من المحلول . ويُكشَف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية . ويُستخدَم مقياس الكلوريد هذا أيضاً في معايرة الميركابتانات mercaptans ، وأهالوجينات الأخرى غير الكلوريد ، ومجموعات كبريتوهيدريل Sulfhydryl .

* يجب أن تكون كفاءة التيار المار في الخلية ١٠٠٪ وذلك لأن عدد الكولومات يُقاس بحاصل ضرب التيار في زمن مروره .

ويوضح الجدول ٢٨-١ قائمة بأشنة أخرى للمعايير الكولومترية ، ويمكن تعيين معظم المواد المنحللة بهذه المعايير بتركيز ميكرونية أو فوق ميكرونية (متناهية في الصغر) ultramicro ، وذلك لأنه من الممكن قياس كل من الزمن والتيار على درجة عالية من الصحة

الجدول ٢٨-١ : أمثلة على التحاليل الكولومترية

المادة	المعاير	المادة	المعاير
Ag(I)	I ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻	حامض اسيتيك	OH ⁻
Ce(II)	Fe(II)	حامض اسكوربيك	I ₂
CN ⁻	Hg(II)	هكسين حلفي	Br ₂
S ²⁻	I ₂	سيتين	Hg(II)
Sb(III)	Br ₂	هيندرازين	Br ₂
U(III)	Ti(III)	بيريدن	H ₃ O ⁺

المثال ٢٨-٣ : عُوْبرت ١٠٠ مل من محلول كلوريد مع أيون الفضة بالطريقة الكولومترية باستعمال تيار شدته ١٠٠ ملي أمبير . احسب تركيز أيون الكلوريد في المحلول ، إذا ظهرت نقطة النهاية بعد مرور ١٠٢ ثانية . علماً بأن أيون الفضة المعايير يتولد على المصعد (مصعد فضة) في خلية مثل التي تظهر في الشكل ٢٨-٧ . ولقد تم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية باستخدام زوج القطبين : Ag - قطب الكالوميل المشبع .

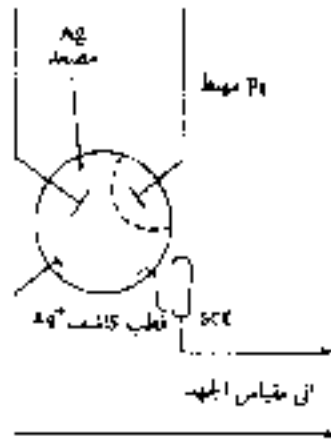
يمكن حساب الفضة المتولدة بفعل التيار باستخدام قوانين فاراداي عن النحو الثاني :

$$\text{وزن } Ag^+ = \frac{(n/Ag^+) \times t \times i}{F}$$

$$\text{عدد مولات } Ag^+ = \text{عدد مولات } Cl^- = \frac{\text{وزن } Ag^+}{\text{الوزن الذري لـ } Ag^+} = \frac{t \times i}{nF}$$

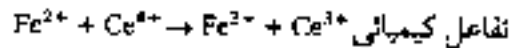
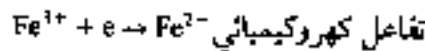
$$\text{عدد مولات } Cl^- = \frac{(10 \times 10^{-3}) (3.10 \times 10^{-2})}{1 \times 96500} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ مول} / 100 \text{ مل}$$

اذن تركيز $Cl^- = 1.0 \times 10^{-6} \text{ ص } Cl$.



الشكل ٢٨ - ٧ : خلية كولومترية لمعايرة الكلوريد مع الفضة

هذا ونجدر الإشارة إلى أنه يمكن الكشف عن نقطة النهاية باستخدام عدة طرق آلية وكيميائية . فمثلاً ، يمكن الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية عند معايرة Ce(IV) مع Fe(II) المتولد كهروكيميائياً . وتحدث التفاعلات التالية في هذه العملية :

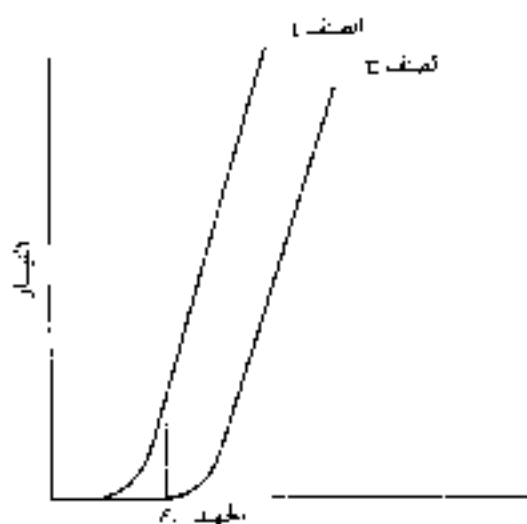


أما إذا حدث تغير في اللون عند نقطة نهاية التفاعل ، كتغير لون دليل الحامض - القاعدة ، فإنه يمكن الكشف عن نقطة النهاية بصرياً ، أو بطرق القياس الطيفية الضوئية . ومن الطرق الأخرى للكشف عن نقطة النهاية ، قياس التيار الناتج عن أحد مكونات التفاعل عند جهد التحلل decomposition potential هذا المكون (الطرق الامبيرومترية Amperometry ، انظر الفصل التاسع والعشرين) كذلك يمكن تتبع التغير في توصيل conductance المحلول للكشف عن نقطة النهاية أيضاً .

الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد Controlled-Potential Coulometry إن الأساس في الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد ، هو أن تقاس كمية الكهرباء المارة خلال المحلول بينما يظل الجهد ثابتاً . وتستخدم هذه الأساليب التقنية بشكل عام ، لتحديد كميات ميكرونية من الأيونات الفلزية في المحلول .

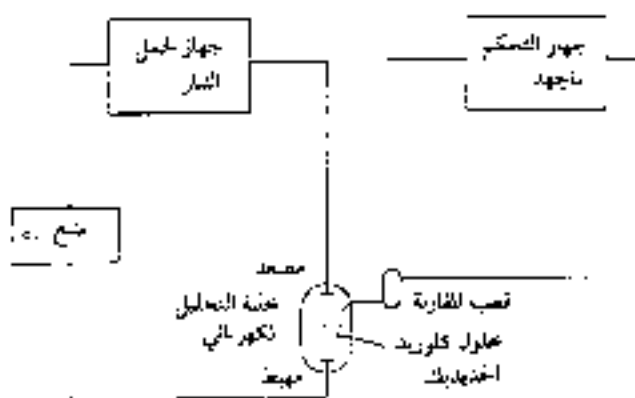
وكما ذكر سابقاً ، فإن الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد تتميز بدرجة من الانتقائية عند مقارنتها بطرق التحليل الكهربائي باستعمال تيار ثابت . فإذا افترضنا على سبيل المثال ، وجود صنفين فعالين كهربائياً في المحلول ، وأن لكل منهما جهد يختلف عن الآخر . فإن منحني التيار - الفولتية المميزين لأيوني هذين الصنفين في محلول مُعَرَّك سيكونان على النحو المبين في الشكل ٢٨ - ٨ . فإذا كان المطلوب تحليل الصنف I مثلاً ، فإن الجهد يجب أن يُضبط على قيمة معينة بحيث لا يتفاعل الصنف II في الخلية الكهروكيميائية . ويجب أن يكون هذا الجهد أكبر من جهد التحلل لنصف I ،

ولكنه أقل من جهد التحلل لنصف II . وعند تحليل المحلول كهربائياً على هذا الجهد (ولنفرض أنه E_1) فيمكن تعيين كمية النصف I بوجود النصف II دون الحاجة إلى فصل بعضها عن البعض الآخر قبل بدء عملية التحليل الكهربائي . أما إذا كان المطلوب هو تعيين تركيز النصف II فيلزم إزاحة النصف I قبل بدء عملية التحليل الكهربائي .



الشكل ٢٨-٨ : مسح منحني الجهد - التيار لنصفين من الأيونات يمكن فصلها بالطريقة الكولومترية بالتحكم في الجهد .

ومع أن هذه الطرق تتميز ببعض الانتقائية ، إلا أنها تصاحب ببعض التعقيدات الأخرى . فحيث أن خصائص محلول العينة المحللة تتغير أثناء التحليل الكهربائي ، فمن الصعب التحكم بالجهد لفترات طويلة من الزمن . وهكذا فإن الجهاز المستخدم هنا سيكون أكثر تعقيداً من ذلك المستخدم للتحكم بالتيار . ويبين الشكل ٢٨-٩ مخططاً تفصيلياً لهذا الجهاز .



الشكل ٢٨-٩ : رسم تخطيطي للجهاز المستخدم في الطرق الكولومترية بالتحكم في الجهد . مأخوذ من

[G. W. C. Miller and G. Philips, Coulometry in Analytical Chemistry . Pergamon Press, Oxford, 1967.]

والعقبة الثانية التي نعترض استخدامها هذه الطرق ، هي الحاجة لقياس كمية الكهرباء المارة أثناء التحليل الكهربائي . وحيث أن الجهد يبقى ثابتاً ، فإن التيار سيناقص مع نزوب depletion تركيز النصف الفعّال كهربائياً . ويُعبر عن الناقص في شدة التيار مع الزمن بالمعادلة التالية :

$$I_t = \frac{I_0}{K + t} \quad (7-28)$$

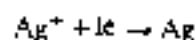
حيث I_0 تُعبر عن شدة التيار عند الزمن $t = 0$ ، و I_t هي شدة التيار عند الزمن $t = \text{صفر}$ ، و K هي ثابت يعتمد على تصميم القطب وشكله . وعند رسم قيم $\frac{I_0}{I_t}$ ضد قيم C (التغير في التركيز) ينتج خط مستقيم ميله يساوي K

فإذا أمكن قياس التيار الابتدائي initial current ، فإن التركيز في قلب المحلول يمكن تعيينه بالمقارنة مع منحنى تيمير . وكلما زاد تركيز النصف الفعّال كهربائياً في المحلول فإن التيار الابتدائي يجب أن يزداد أيضاً . ونسوه الحفظ فإن هذه الطريقة ليست على درجة من الصحة تُستخدم للتحليل الكمي في الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد . وهكذا فيصبح من الضروري قياس حاصل ضرب شدة التيار في الزمن كما في طريقة التحليل الكهربائي باستعمال تيار ثابت . ويمكن أن تُنم عملية القياس هذه بعدة طرق تتضمن أجهزة ميكانيكية وإلكترونية وكهروكيميائية .

وتنم الطريقة التقليدية لقياس كمية الكهرباء المارة خلال محلول باستخدام الكولومتر الكهروكيميائي electrochemical coulometer . فإذا وُصلت خلية كهروكيميائية مثل الخلية التالية :



على التوالي مع خلية المحلول المراد تعيينه ، فإنه يمكن قياس كمية الكهرباء المارة بمحلول المادة المجهول التركيز وذلك بوزن مهبط الخلية قبل وبعد عملية التحليل الكهربائي . هذا ويمكن الربط بين كمية الفضة المطلية على القطب ، مباشرة بالعلاقة (x) (عدد الكولومات المارة في المحلول) وذلك للتفاعل الكهروكيميائي التالي



وهكذا فإن عدد الكولومات المارة خلال كولومتر الفضة Silver Coulometer سيكون مساوياً لعدد الكولومات المارة خلال محلول المادة مجهولة التركيز في خلية الاختبار .

الأسئلة Questions

- ١ - بين الفرق بين كل من خلية التحليل الكهربائي والخلية الجلفائية .
- ٢ - ما المقصود بالاستقطاب التركيزي ؟
- ٣ - اذكر الفروق بين المعنيتات المتوازنة وغير المتوازنة على الاقطاب .
- ٤ - بين أهمية كل خطوة من خطوات تعيين التماس بالطرق الوزنية الكهربائية .
- ٥ - اذكر الفروق بين الطريقة الكولومترية باستعمال تيار ثابت وطريقة الترسيب الكهربائي باستعمال جهد ثابت .
- ٦ - اشرح لماذا تعمل إضافة الألكتروليت على تقليل تيار الهجرة في عملية التحليل الكهربائي .
- ٧ - من الممكن أن تعبر كل من الميكرومترات ومجموعة RSH بطرق المعايرة الكولومترية مع Ag^+ . اشرح كيف تتم عملية المعايرة هذه . صف الخلية المستخدمة لهذا الغرض ، واذكر جميع التفاعلات التي تحصل فيها .
- ٨ - بين لماذا لا تستخدم طرق التحكم بالجهد في المعايرات الكولومترية .
- ٩ - اقترح طريقة لتوليد معاير حامضي قوي وقاعدي قوي بالطريقة الكولومترية .
- ١٠ - بين لماذا لا يلزم استخدام محاليل قياسية في المعايرات الكولومترية .
- ١١ - قارن بين مدى صحة ودقة نتائج تعيين أيون الكلوريد في محلوله بالطرق التالية :
 - أ - طريقة القياس الوزنية .
 - ب - المعايرة الجهدية باستخدام أيون الفضة .
 - ج - المعايرة الكولومترية باستخدام مقياس كوتلوف للكلوريد .
 - د - المعايرة بطريقة فولهارد .

المسائل Problems

- *١ - احسب وزن كل أيون من الأتية المترسب بفعل ٢٥١ر٤ كولوم .
 - أ - Cu من $Cu(II)$ ؛ ب Cd من $Cd(II)$ ؛ ج - Ag من $Ag(I)$ ؛ د - أيون اليوديد على مصعد من الفضة .
- *٢ - احسب عدد الكولومات اللازمة لاختزال ٥٦٧٨٣ر٥ جم من أيون الفضة (I) إلى فلز الفضة .
- ٣ - ما وزن النحاس الذي سيترسب من محلول حُلِّل كهربائياً لمدة ١٢ر٣٥ ثانية بتيار شدته ٢٦٧٤ر٢ ملي أمبير .
- *٤ - تُعَيَّن كمية الكلوريد في عينة من سائل النخاع الشوكي Cerebral Spinal Fluid بمعايرتها مع أيون الفضة (I) المتولد كهربائياً . فإذا عُوِيَتْ عينة حجمها ٢ر٢٠ مل ولزم ٢٧٠٥ر٢ حجم من الفضة (I) وذلك للوصول إلى نقطة النهاية ، فاحسب تركيز (ملي مكافئ / لتر) أيون الكلوريد في سائل النخاع الشوكي .
- ٥ - تُعَيَّن كمية الكلوريد في عينة مصل بالطريقة الموصوفة في المسألة ٤ . فإذا لُزِمَ لمعايرة عينة حجمها ٢ر٢٠ مل كمية من أيون الفضة مقدارها ١٦٦ر١ حجم فضة وذلك للوصول إلى نقطة النهاية ، فاحسب تركيز أيون الكلوريد في العينة معبراً عنه بالملي مكافئ / لتر .
- ٦ - يقرَّر الشخص العادي ٧٥-٢٠٠ ملي مكافئ من Cl في البول كل ٢٤ ساعة فإذا كان حجم ما يُفَرَّز من البول في الفترة الزمنية نفسها ١٥٤ر١ لتراً ، وعُوِيَتْ عينة منه حجمها ٢ر٢٠ مل ، فاحسب أكبر كمية وأقل كمية من الفضة (بالجرامات) التي يحتاجها مقياس كوتلوف للكلوريد .

* احابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل التاسع والعشرون

البولاروغرافيا (منحنيات استقطابية قطب الزئبق القطري)

POLAROGRAPHY

مقدمة Introduction

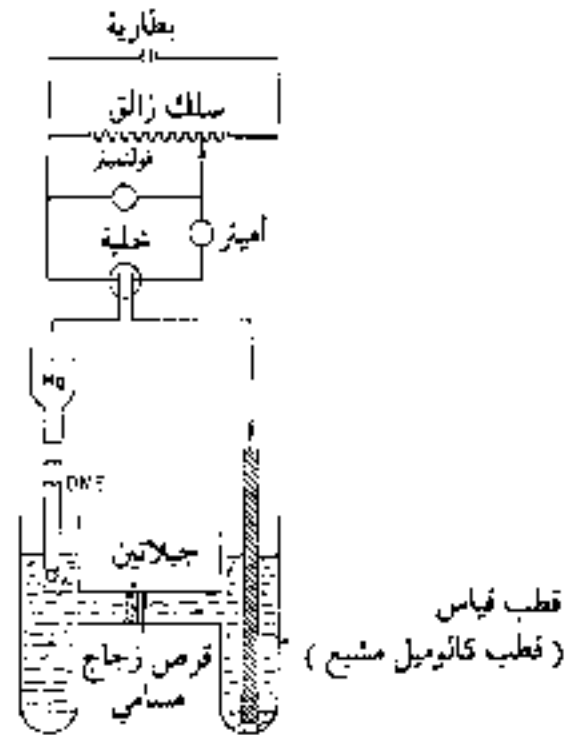
تعد البولاروغرافيا أحد الأساليب الثنية للتحليل الكهربائي التي يتم فيها عملية تحليل كهربائي ميكروني على قطب الزئبق القطري DME. Dropping mercury electrode ، في محلول ساكن . وتسجل النتائج على شكل منحنى التيار - الفولتية ، ويشير كل صنف فعال كهربائياً في المحلول بمنحنى خاص به .

ويمكن دراسة كل من عمليتي الاختزال والتأكسد على قطب الزئبق القطري . فعند حدوث الاختزال عليه ، فإنه يعمل كمهبط ، أما إذا حدث تأكسد عليه فهو يعمل كمصعد . وهذا السبب يشار غالباً لعمليات الاختزال على قطب الزئبق القطري باسم بولاروغرافيا المهبط Cathodic polarography ، أو أمواج المهبط polarographic waves ، أو العمليات المهبطية cathodic process . وبالمثل فإن عمليات الأكسدة على قطب الزئبق القطري تُدعى بولاروغرافيا المصعد ، أو أمواج المصعد ، أو العمليات المصعدية . وللتشابه بين النوعين ، فإن معظم الحديث سيتناول علميات الاختزال .

وعموماً ، فيمكن استخدام البولاروغرافيا في كل من التحليل النوعي والكمي ، وتحت الظروف الملائمة ، يمكن الكشف عن صنف فعال كهربائياً بتركيز منخفض يصل إلى حوالي 10^{-10} مول / لتر وتعيته كميًا . وتتراوح شدة التيار المقاس في هذه الطريقة في المدى من ١ حتى ١٠٠ ميكرومتر .

الأدوات والأجهزة Instrumentation

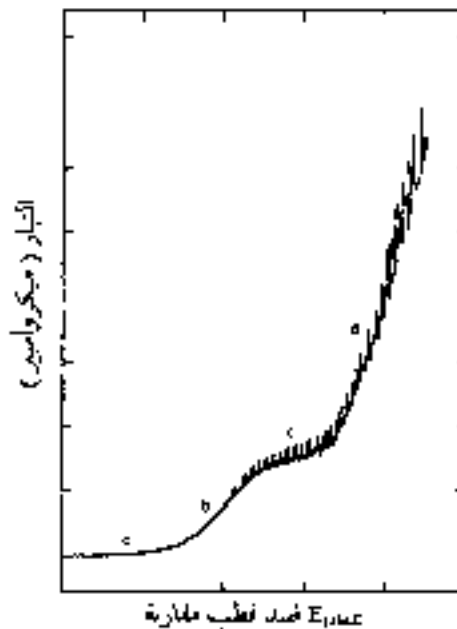
يمكن الحصول على منحنى التيار - الفولتية المميز لصنف فعال كهربائياً باستخدام جهاز البولاروغرافيا المبين في الشكل ٢٩ - ١ . ويتكون جهاز البولاروغرافيا Polarograph من مصدر الفولتية (بطارية) ، وسلك منزلق Slide wire يعمل على تغيير الجهد المبذول ، وأمير ammeter لقياس شدة التيار المار بالخلية ، وخلية بولوغرافية polarographic cell التي تحوي قطب الزئبق القطري وقطب مقارنة . وتُغير قيمة الجهد المبذول على قطب الزئبق القطري بتغيير نقطة الاتصال مع السلك الزلق . وتقاس شدة التيار المتقابلة لكل قيمة من قيم الجهد المبذول وبواسطة الأميتر . وتحوي الدائرة الكهربائية للجهاز مفتاحاً (غير مبين في الشكل ٢٩ - ١) يعمل بتغيير وضع كل من قطب الزئبق القطري وقطب الكالومييل المشبع من مهبط ومصعد إلى مصعد ومهبط على التوالي . وتسجل الجهد في أجهزة البولاروغرافيا الحديث بطريقة المسح scanning ، كذلك يسجل التيار أوتوماتيكياً



الشكل ٢٩ - ١ : جهاز وخلية البولاروغرافيا (أنظر النص لمزيد من التفاصيل)

الخلية The Cell

يبين الشكل ٢٩ - ١ نموذجاً لخلية بولوغرافية . وتحتوي هذه الخلية قطب مقارنة (أنظر الفصل العاشر) وقطب عامل (قطب الزئبق القطري) ، ويفصل بين متطفي القطبين قرص من الزجاج المسامي sintered glass disc أو أي وسط مسامي آخر . فإذا أضيف صنف فعال كهربائياً إلى محلول الخلية ، وغير جهد قطب الزئبق القطري تدريجياً في الاتجاه السالب (بالنسبة لقطب المقارنة) ، فإنه يتم الحصول على منحنى ، يسمى منحنى الاستقطاب (البولاروغرام polarogram) . ويبين الشكل ٢٩ - ٢ نموذجاً لمنحنى الاستقطاب .



الشكل ٢٩ - ٢ : منحنى الاستقطاب (أنظر النص لمزيد من التفاصيل) .

هذا ويمكن تقسيم منحنى الاستقطاب في الشكل ٢٩ - ٢ إلى أربعة أجزاء رئيسية . فيقابل الجزء (أ) مرور تيار صغير وذلك لأن الجهد المبذول ليس سائياً للدرجة تكفي لاختزال أي من الأصناف الفعالة كهربائياً في المحلول . وعند الوصول إلى جهد تحلل أحد الأصناف الفعالة كهربائياً يبدأ اختزاله ، ويزداد التيار كلما زادت قيمة الجهد المبذول في الاتجاه السالب ، وهذا يقابل الجزء (ب) في المنحنى المبين في الشكل . وفي النهاية تسنوي شدة التيار (التيار النهائي Limiting Current) ، وتتدرج الزيادة عندئذ ببطء (الجزء جـ من المنحنى) حتى يصبح للجهد قيمة سالبة كافية لتؤدي إلى اختزال الصنف الثاني الفعال كهربائياً (الجزء د من المنحنى) . هذا وإذا كان في الخلية عدة أصناف فعالة كهربائياً ، فإنها تُختزل بالترتيب بحيث يُختزل الأكثر سهولة على الاختزال أولاً .

وبلاحظ من الشكل ٢٩ - ٣ أن استجابة الجهاز تظهر عن شكل تذبذبات oscillations في المنحنى المرسوم . ويعود سبب التذبذبات هذه ، إلى غو فطرة الزئبق حتى حد معين ، ثم تسقط بعد ذلك . فيقابل غو الفطرة زيادة في التيار ، وفي اللحظة التي تسقط فيها هذه القطرة يُقطع الاتصال الكهربائي وبالتالي يبدأ التيار بالتراجع إلى قيمة الصفر . ويتبع ذلك مباشرة تكون قطرة زئبق جديدة ، بحيث تكمل الدائرة الكهربائية ، فيزداد التيار ، وتكرر العملية الأولى ، وهكذا . ومن المعتاد أن تُستخدم قسم هذه التذبذبات tops of oscillations لايجاد مُعدل قيمة التيار المقابلة للفولتية المبذولة .

قطب الزئبق القطري The DME

يُكوّن قطب الزئبق القطري بتوصيل خزان الزئبق mercury reservoir مع أنبوب شعري دقيق . وفي نظام كهذا تخرج قطرات الزئبق الدقيقة من الطرف الأسفل للأنبوب الشعري . ويتراوح القطر الداخلي capillary bore للأنبوب في المدى (حوالي ٠.٣ - ٠.٥ مم) وطوله (حوالي ٥ - ١٣ سم) ، ويُقرر مدى ارتفاع خزان الزئبق فوق الأنبوب الشعري سرعة جريان الزئبق mercury flow (زمن سقوط القطرة drop time) .

ويكون عادة قطب الزئبق القطري هو القطب العامل في محلول العينة ، وعلى هذا انقلب يحدث التحليل الكهربائي الذي يتحكم به الانتشار . أما القطب الثاني الذي يغمس في المحلول فهو قطب مقارنة مثل قطب الكالوميل المشبع . وبوجود هذين القطبين في محلول العينة يصبح بالإمكان تحديد منحنى التيار - الفولتية المميز لهذا النظام .

ولقد استخدم قطب الزئبق القطري في هذا الأسلوب التقني بفضل ما يمتاز به من خصائص ، نذكر منها ما يلي :

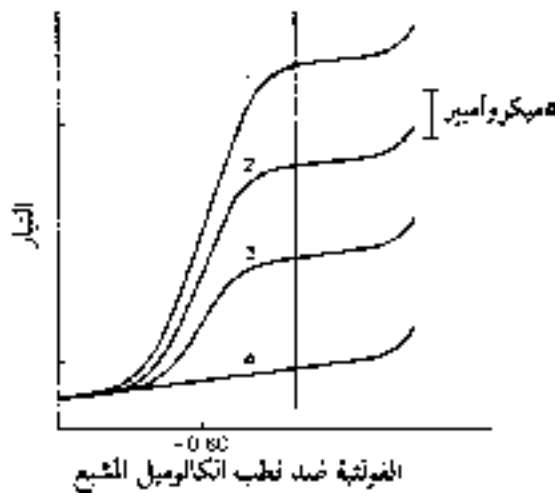
- ١ - يشجّد سطح هذا القطب بشكل مستمر .
- ٢ - يمكن استعادة مساحة سطح قطرة الزئبق من الأنبوب الشعري الواحد .
- ٣ - كبر الفولتية الزائدة للهيدروجين hydrogen overvoltage على الزئبق ، وبالتالي يمكن اختزال حتى الأيونات الفلزية الفلوية على هذا القطب .
- ٤ - إن تُكوّن المخلخعات amalgams على سطح هذا القطب يجعل اختزال كثير من الأيونات الفلزية أكثر سهولة .
- ٥ - بفضل هذا القطب ، يصل التيار إلى قيمته الثابتة بسرعة .

هذا ويعتمد المدى الذي يصل له بجهد قطب الزئبق القطري ، على كل من نوع الأيونات الموجودة بالمحلول ، ونوع المذيب المستخدم ، ويتراوح مدى الجهد هذا ، ما بين حوالي ٠.٢ إلى ٣.٠ فولت مقاساً بالمقارنة مع قطب الكالوميل المشبع . وإذا لزم جهد في الاتجاه الموجب بقيمة أعلى من المدى المذكور ، يمكن استخدام قطب بلاتين

ميكروني ساكن Stationary micro platinum electrode (يتراوح مدى الجهد على هذا القطب ما بين حوالي + ٠.٧ إلى - ١.٣ فولت) . وهناك أقطاب صلبة أخرى متوافرة (مثل أقطاب W, B_2C_3, SiC, C, Au). ويشيع استخدام معظم هذه الأقطاب في بولاروغرافيا المصعد .

الموجة البولاروغرافية The Polarographic Wave

يساهم في تكوين الموجة البولاروغرافية عدة أنواع من التيارات الكهربائية التي تحدث في الخلية البولاروغرافية . وبين الشكل ٢٩ - ٣ منحنى الاستقطاب لاختزال Cd^{2+} في محلول يحوي ٠.١ ص. KCl . ونحذر الإشارة إلى أن هناك ثلاثة تيارات رئيسية تحدث في الخلية وتساهم في منحنى الاستقطاب وهي : التيار المتخلف residual current ، وتيار الانتشار diffusion current ، وتيار الالكتروليت المساند Supporting electrolyte current .



الشكل ٢٩ - ٣ : التغير في موجة اختزال الكاديوم بدلالة التغير في تركيزه . الالكتروليت المساند هو ٠.١ ج. كلوريد البوتاسيوم . المسح رقم ١ ، يقابل التركيز ٥.٤٠×١٠^{-٤} ج. ؛ المسح رقم ٢ ، يقابل التركيز ٣.٧٠×١٠^{-٤} ج. ؛ المسح رقم ٣ ، يقابل التركيز ٢.٣٠×١٠^{-٤} ج. ؛ المسح رقم ٤ ، يقابل الالكتروليت المساند فقط .

ويجب أن لا تعمل الأصناف الفعالة كهربائياً كموامل للتيار ، إلا بعد وصول قيمة الجهد المبذول إلى جهد التحلل لهذه الأصناف . أما إذا حصل وعمت كموامل للتيار قبل الوصول إلى جهد التحلل ، فإن التيار الناتج يدعى تيار الهجرة migration current . وحتى يُحَقَّضَ تيار الهجرة إلى الحد الأدنى ، فإنه يلزم إضافة الكتروليت مساند إلى محلول الخلية ، وذلك بتركيز أعلى بكثير من تركيز المادة الفعالة كهربائياً . وزيادة على ذلك ، فيجب أن يكون الالكتروليت المساند المضاف خاملاً من الناحية الكهروكيميائية ، وذلك في مدى الجهد المبذول على الخلية ، كذلك ، يجب أن يكون خالياً من الأيونات النشطة المتداخلة الفعالة في مدى الجهد المبذول . ويدعى التيار الناتج عن الالكتروليت المساند بالتيار المتخلف . ويلاحظ من الشكل ٢٩ - ٣ أنه يمكن قياس التيار المتخلف ، عند غياب أيونات الكاديوم $Cd(II)$.

وبعد المرور بجهد التحلل للأصناف الفعالة ، تصل قيمة التيار إلى قيمة ثابتة يسمى عندها التيار النهائي . ويساوي التيار النهائي (٥) مجموع كل من تيار الانتشار (١) والتيار المتخلف (٢) ، وهكذا فإن :

$$i = i_1 + i_2$$

ومن الجدير بالذكر أن وجود الالكتروليت انساني يعمل على وصول الايونات إلى القطب بطريقة الانتشار فقط (أي أن تيار الهجرة سهيل) .

هذا ، ومن الممكن وصف تيار الانتشار كما يلي ، على اعتبار أن الاختزال هو العملية التي تحدث داخل الخلية . فبعد أن تصل الفولتية المبذولة إلى جهد التحلل للأيون ، تفعل يبدأ اختزاله على سطح القطب العامل كما يلي :



وبالتالي فإن تركيز الاصناف المؤكسدة سينضب deplete في المنطقة المحيطة بقطب الزئبق القطري ، وينشأ عند ذلك تدريج في التركيز حول هذا القطب . ويتصاحب مع اختزال Cd^{2+} وصول المزيد من هذه الأيونات من قلب المحلول إلى القطب الساكن وذلك بالانتشار فقط . وهكذا فإن قيمة التيار النهائي تعتمد على سرعة انتشار الأيونات من قلب المحلول إلى القطب . وتستمر قيمة هذا التيار بالزيادة حتى تصل سرعة انتشار الأيونات إلى قيمة ثابتة ، وبذلك تستوي قيمة التيار عند هذا الحد . وإذا زادت سرعة الانتشار ، فإن قيمة التيار النهائي ستزداد تبعاً لذلك .

وإذا استمر الجهد بالزيادة في الاتجاه السالب فسيصل إلى قيمة يزداد عندها التيار بسرعة وذلك لاختزال الالكتروليت انساني نفسه . (انظر تيار الالكتروليت المساند في الشكل 29 - 3) . وتعتمد القيمة الحقيقية للجهد الذي يحدث عنده الاختزال على نوع الالكتروليت المستخدم .

ويناسب تيار الانتشار طردياً مع التركيز على القطب ، وذلك حسب العلاقة التالية :

$$C \propto i \quad (29 - 3)$$

وبوضوح الشكل 29 - 3 هذه العلاقة ، حيث يظهر ذلك جلياً في مجموعة منحنيات الاستقطاب المبينة لعدة تراكيز من Cd(II) بوجود 0.1 ص KCl في المحلول .

وترتبط قيمة تيار الانتشار مع التركيز بمعادلة تسمى معادلة إيلكوفيتش (Ilkovic equation) التي تمثل كما يلي :

$$i_d = 708 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot t^{1/2} \quad (29 - 4)$$

حيث تشير كل من : i_d إلى معدل تيار الانتشار معبراً عنه بالميكروأمبير ، n عدد الالكترولونات التي يتضمنها التفاعل لكل مول ، C تركيز المادة الفعالة بالمول / لتر ، D معامل الانتشار ووحده cm^2/sec ، t سرعة انسياب Hg بالمجم / ثانية ، t زمن سقوط القطرة الواحدة بالثواني . فإذا ظل كل من كتلة القطرة وزمن سقوطها ثابتين أثناء التجربة فيمكن اختصار المعادلة (29 - 4) إلى الشكل التالي :

$$i_d = k \cdot C \quad (29 - 5)$$

لقد استخدم العدد 708 هنا لأن قياس تيار تم عند قيمته العظمى ، أي عند قيم التبدلات التي تظهر في منحنى الاستقطاب .

حيث يتضمن الثابت k القيم والمتغيرات التي ظلت ثابتة أثناء التجربة .

ولقد افترض أن الأكسجين قد طُرد من المحاليل لغرض الحصول على منحنيات الاستقطاب المبينة في الشكلين ٢٩ - ٢ و ٢٩ - ٣ . هذا ومن المفروض أن يُطرد الأكسجين من محاليل خلية البولاروغرافيا وذلك لأنه فعال بولاروغرافيا ، حيث يتم احتزاله على موجتين تظهران عند الجهدين - ٠.٥ فولت و - ٠.٩٤ فولت . وهكذا فيجب طرده قبل قياس منحني الاستقطاب ، ويتم طرده بتمرير غاز النيتروجين في المحلول داخل خلية البولاروغرافيا ، فإذا مرر تيار هاديء من النيتروجين ، فإن الأكسجين سيُطرد في حوالي ٣ - ٥ دقائق . وفي معظم التطبيقات العملية ، يتم تسجيل منحني الاستقطاب بوجود غطاء من غاز النيتروجين على سطح المحلول ، الأمر الذي يمنع رجوع الأكسجين وذوبانه في محلول العينة مرة ثانية .

جهد نصف الموجة Half-Wave Potential

تتحكم معادلة ترنست في الموجة البولاروغرافية الخاصة بأي تفاعل كهروكيميائي قابل للانعكاس . وهكذا ، فإن نقطة منتصف الموجة البولاروغرافية يجب أن تعتمد على التركيز . وتسمى هذه النقطة جهد نصف الموجة half-wave potential (ويرمز له بالرمز $E_{1/2}$) وتتماثل كل مادة تختزل (أو تؤكسد) تحت مجموعة ظروف عملية معينة بجهد نصف موجة خاص بها . وللتقريب ، يمكن القول أن قيم $E_{1/2}$ تماثل قيمة جهد الاختزال الفياسي لتفاعل تحت البحث .

وترتبط $E_{1/2}$ مع جهد قطب الزئبق القطري بمعادلة هيروفسكي - إيكوفيك Hyrovsky - Ipkovic equation :

الناتجة :

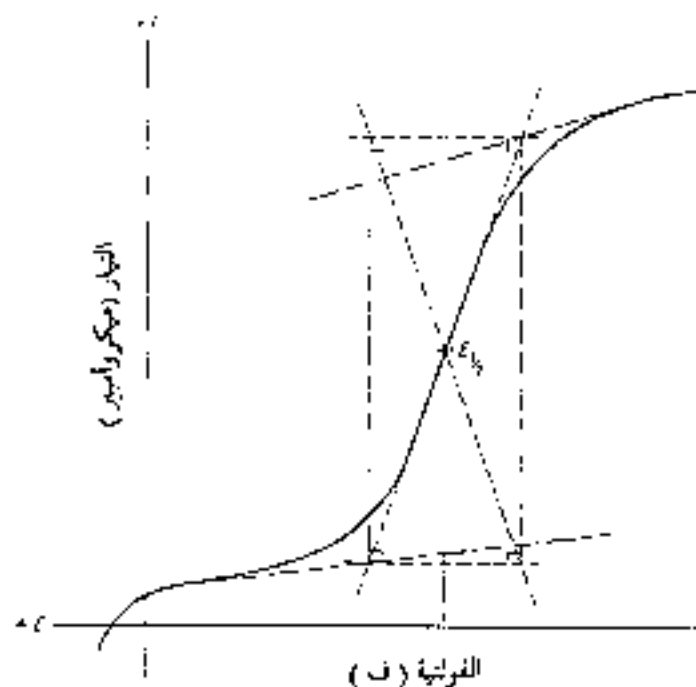
$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (29-6)$$

حيث تشير إلى قيم التيار المناظرة لقيم E (قطب الزئبق الفضي) . وتعد هذه المعادلة التي تنطبق فقط على الأنظمة القابلة للانعكاس ، مفيدة جداً لأسباب عدة . فعلاً ، عند الرسم البياني للعلاقة بين E (قطب الزئبق الفضي) (تختار جهود على طول الجزء الصاعد rising portion من الموجة) والقيمة لـ $(\frac{[Ox]}{[Red]})$ ، يتم الحصول على خط مستقيم ميله $\frac{0.059}{n}$ ، ونقطة تقاطعه مع محور E (قطب الزئبق الفضي) هي $E_{1/2}$. وعند هذه النقطة تكون قيمة $\frac{[Ox]}{[Red]} = 1$ ، لو (لنك) = صفر ، E (قطب الزئبق القطري) $(E_{1/2})$. وهكذا فإن كل من جهد نصف الموجة وعدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل الكهروكيميائي يمكن تعيينها

وكذلك يمكن تعيين جهد نصف الموجة من منحني الاستقطاب مباشرة بمعالجة هذا المنحنى هندسياً كما هو موضح في

الشكل ٢٩ - ٤

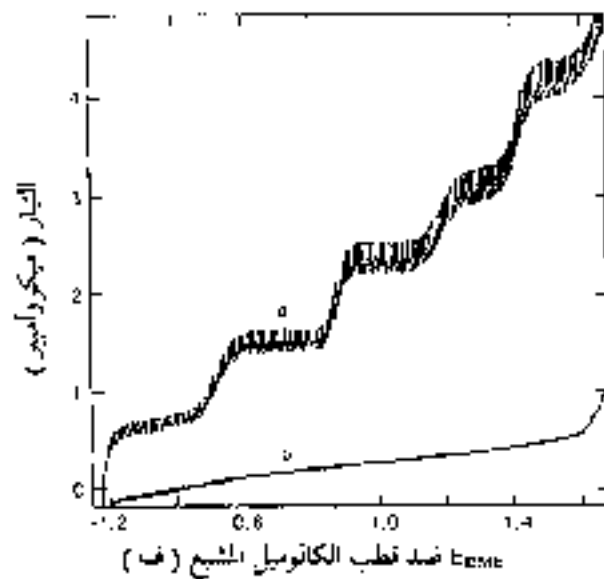
وقد تم تعيين جهود نصف الموجة لعدد من الأيونات غير العضوية تحت ظروف عملية متعددة ، وبين الجدول ٢٩ - ١ قائمة جزئية بجهود نصف الموجة لعدد من الأيونات . وعموماً فإذا كان الفرق بين جهدي نصف الموجة لصنفين فعالين ، في محلول واحد ، ٠.٣ فولت على الأقل ، فيمكن الحصول على موجة بولاروغرافية مميزة جيداً لكن من هذين الصنفين . ويوضح الشكل ٢٩ - ٥ وصفاً لمثل هذه الحالة .



الشكل ٢٩ - ٤ : معالجة الموجة البولاروغرافية هندسياً .

الجدول ٢٩ - ١ : قيم $E_{1/2}$ لعنود من المواد غير العضوية

المادة	الالكتروليت السائد	$E_{1/2}$ بالمقارنة مع قطب الكالوميل المشبع (ف)
Al (III)	١ ص.ص KCl	- ٠.٧٠
As (III)	٢ ص.ص حامض اميتيك : $NH_4C_2H_3O_2$	- ٠.٩٢
Br^-	١ ص.ص KNO_3	+ ٠.١٢
BrO_3^-	١ ص.ص H_2SO_4	- ٠.٤١
Cd (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٦٠
Cr (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٣٤
Cu (II)	١ ص.ص NaOH	- ٠.٤١
Fe (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٣
In (III)	١ ص.ص KCl	- ٠.٥٦١
Mn (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٣٦٤
Ni (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.١
Pb (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٤٠
Sn (II)	١ ص.ص HCl	- ٠.٨٣
U (VI)	١ ص.ص KCl	- ٠.١٨٥
Zn (II)	١ ص.ص KCl	- ٠.٩٩٥



الشكل ٢٩ - ٥ : منحنيات الاستقطاب للحالات التالية : (أ) حوالي ١٠ ملي جم من كل من فضة (I) ، ناليوم (II) ، كادميوم (II) ، خارصين (II) مرتبة على التوالي حسب ظهور موجاتها في الشكل . وقد فسحت هذه الموجات لمحاليل الأيونات الفلزية المذكورة التي تحوي ١ ص أمونيا - ١ ص كلوريد أمونيوم و ٠.٢٪ تريتيون X-100 Triton X-100 (ب) الألكتروليت المساند فقط .

(مأخوذة عن : T. J. Meites, "Polarographic Technique", Interscience, New York, 1965.)

الاحتياطات في طرق البولاروغرافيا Precautions in Polarography

تعتمد عملية الحصول على منحنى استقطاب دقيق وصحيح القياس ويمكن استعادته على النجاح في معالجة المعينات العملية والآلية والكيميائية . وستوصف كيفية معالجة هذه المعينات فيما يلي باختصار .

فتمتد نقاوة الألكتروليت المساند على درجة من الأهمية ، وذلك لأنه يضاف لحلول العينة بكميات كبيرة (١٠ - ١٠٠ ص) ومن الممكن أن تؤدي الشوائب النزرة إلى ظهور موجات بولاروغرافية غير الموجات الأساسية فتتداخل بها . ومن الممكن أيضاً أن تؤدي الشوائب الموجودة في الزئبق إلى موجات بولاروغرافية تتداخل مع الموجات الأساسية أيضاً . ولذلك فمن الضروري في بعض الحالات أن ينقى كل من ملح الألكتروليت المساند والزئبق . ومن الممكن أيضاً أن يحتوي غاز النيتروجين على بعض الشوائب القابلة للاختزال ، ولهذا فيجب استخدام اسطوانات نيتروجين نقيت خصيصاً لهذا الغرض ، أو يجب أن ينقى الغاز في المختبر قبل استخدامه لطرد الأكسجين .

وإذا تضمن التفاعل الكهروكيميائي على قطب الزئبق القطري أيونات الهيدروجين ، فإن عملية الاختزال (أو التأكسد) ستأثر بقيمة pH للمحلول ، وهكذا فيجب ضبط قيمة pH المحلول . وفي الغالب يعمل المحلول المنظم المستخدم لضبط قيمة pH عمل الألكتروليت المساند .

تعاين كثير من الموجات البولاروغرافية من ظهور النهايات العظمى البولاروغرافية polarographic maxima عليها ، وهذه النهايات عبارة عن تشوه يظهر في الموجة البولاروغرافية . فبدلاً من أن يستوي التيار عند وصول قيمته إلى قيمة التيار النهائي ، تظهر فيه نذبذبات غير منتظمة ، تحدث نتيجة لظاهرة الامتصاص على سطح قطب الزئبق القطري . هذا وإن

إضافة مواد ذو فعالية سطحية surface-active agents مثل الجيلاتين وأيونات الأصباغ وغيرها ستؤدي إلى التخلص من هذه النهايات العظمى . كذلك ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار تركيز المواد المستخلصة كمخفضات للنهاية العظمى max-imum suppressor ، ويجب ضبط هذه التراكيز بحرص ، لأنها من الممكن أن تؤثر على تباين الانتشار .

وعلى ما يبدو ، أنه من الصعب جداً ، الحصول على موجة بولاروغرافية ممكنة الاستعادة من أنبوب شعري إلى أنبوب شعري آخر . ومع أن خصائص الأنبوب الشعري تتحكم بمقادير متعددة في معادلة إيلكترود ، إلا أنه ليس من الضروري أن يكون ممكناً استعادة كل من الطول أو القطر في الأنبوب الشعري وارتفاع خزان الزئبق حتى يتم الحصول على موجات بولاروغرافية ممكنة الاستعادة . فإذا أمكن استعادة القيمة $\frac{1}{2}m$ لأكثر من أنبوب شعري ، فإن النتائج التي يحصل عليها من أنبوب شعري إلى أنبوب شعري آخر أو من عدة أنابيب شعرية بضغط عمود زئبق مختلف من واحد إلى آخر تكون متماثلة وذلك لأن $\frac{1}{2}m \propto i$.

تطبيقات على البولاروغرافيا Applications of Polarography

يتميز كل صنف من الأصناف الفعالة كهربائياً بجهد نصف موجة خاص به . وهكذا فإذا أمكن التحكم بحرص في كل من المذيب ، و pH المحلول ، والالكتروليت المساند ، فإن قيمة $E_{1/2}$ يمكن أن تستخدم لأغراض التحليل النوعي .

وحيث أن قيمة $E_{1/2}$ تتناسب طردياً مع التركيز ، فمن الممكن أن تستخدم هذه العلاقة للتحاليل الكمية وذلك للكشف عن تراكيز قليلة تصل إلى حوالي 10^{-6} مول/لتر في الظروف المفضلة . أما مدى التراكيز المعتاد الكشف عنها في مثل هذه التحاليل فيتراوح ما بين 10^{-6} إلى 10^{-9} مول/لتر . وعلاوة على ذلك فإن قابلية التفاعل الكهروكيميائي للانعكاس ليست مطلباً حتى يطق هذا التفاعل بنجاح في التحاليل . ولكن في حالة التفاعل غير القابل للانعكاس يجب أن يتم التحكم بحرص في كل من الظروف العملية والألية . ونجدر الإشارة إلى أن كل من التحليل الكمي والنوعي يمكن تطبيقها على المواد غير العضوية والعضوية .

هذا يستخدم أسلوبان في التحاليل الكمية البولاروغرافية . فحيث أن $E_{1/2}$ يتناسب طردياً مع التركيز (المعادلة (٢٩ - ٥)) فيمكن بذلك تحضير منحنى تعيير قبل البدء بعملية التحليل ، ويتم ذلك بقياس قيم $E_{1/2}$ لجموعة من المحاليل القياسية معروفة التركيز مع تطبيق جهد يساوي أي قيمة على التيار النهائي للموجة البولاروغرافية . وحتى يستخدم هذا المنحنى ، يجب أن تكون قيمة المقدار $E_{1/2}$ للمادة ممكنة الاستعادة .

وتعتمد الطريقة الثانية على مبدأ إضافة المادة القياسية داخلياً internal standard principle إلى محلول العينة المجهولة التركيز في الخلية . إذ يُضاف تركيز معلوم من أيون مرجع reference ion فعال كهربائياً إلى محلول العينة ، ثم تقاس قيمتا $E_{1/2}$ للموجتين المنفصلتين قبل وبعد الإضافة . وبحسب تركيز العينة المجهولة من المعادلة التالية :

$$C = \text{محلول} = C \text{ قياسي} \times \frac{E_{1/2} \text{ محلول}}{E_{1/2} \text{ قياسي}} \quad (٢٩ - ٧)$$

وتتاز هذه الطريقة بأن التعيير الطفيف في درجة الحرارة أو في خصائص الأنبوب الشعري سيعوض عنها لا يظهر أثرها .

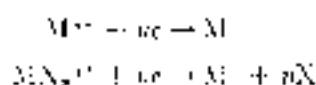
وتتوافر طرق عملية لتعيين الأيونات الميصة في الجدول ٢٩ - ١ ، هذا بالإضافة إلى كثير من الأيونات الموحدة في عينات المواد الصناعية والمعدنية والبيولوجية والبيئية . وعموماً ، فإن صحة القياس في التحديدات البولاروغرافية تصل إلى حوالي ١ - ٢٪ .

وكنموذج عملي للطرق المذكورة يمكن التعرف على طريقة تعيين التيتانيوم في سبائك الألومنيوم . توزن عينة من السبكة مقدارها ٢ جم ، وتذاب في ٣٠ مل من ٦.٥ ص هيدروكسيد الصوديوم . ثم يضاف ١٧٠ مل من الماء ويرشح المزيج المعنق suspension . يؤخذ الراسب ، ويذاب ثانية في ٢٦ مل من ٤.٥ ص حامض الكبريتيك ، ويعادل مع NH_4OH ، ويضاف إليه الكتروليت مساند (٢٥ مل من ٢ ص حامض الكبريتيك و ١٥ جم حامض نتراتريك) ويخفف المحلول الناتج إلى حجم معلوم (١٠٠ مل مثلاً) . ثم تخضّر محاليل قياسية معروفة التركيز من أملاح التيتانيوم بالطريقة نفسها . ويبين الجدول ٢٩ - ٢ نموذجاً للمنتاج التي حصل عليها عند تعيين التيتانيوم بهذه الطريقة في عدد من العينات . والغرض من استخدام حامض النتراتريك في هذه الطريقة هو تكوين معقدات مع كثير من الأيونات القلوية الموجودة في المحلول ، وبالتالي فإنه يعمل على التخلص من تأثير هذه الأيونات كتداخلات (أي يقوم بدور الحجب) .

الجدول ٢٩ - ٢ مقارنة بين نتائج تعيين التيتانيوم* بطريقة البولاروغرافيا والنتائج المعتمدة

المهبة	قيمة التيتانيوم المعتمدة	قيم التيتانيوم المعينة بطريقة البولاروغرافيا	
		النتائج المتعددة	المتوسط
		7	1
مكتب القياس الوطني الأمريكي :			
سبكة التيتانيوم - سيليكون رقم ٨٧	٠.١٦	٠.١٦٧ ، ٠.١٦٣ ، ٠.١٦٦ ، ٠.١٦٠ ، ٠.١٥٤	٠.١٦٢ ± ٠.٠١٨
مختبرات الألومنيوم المحلولة .			
CAC ١٢٤ Alcan	٠.١٢	٠.١١٦ ، ٠.١٢١ ، ٠.١١٣ ، ٠.١٠٧ ، ٠.١١٠	٠.١١٣ ± ٠.٠٠٨
CAE ١٢٣ Alcan	٠.١٥	٠.١٤٨	٠.١٤٨
CAE ١٢٥ Alcan	٠.١٧	٠.١٨١ ، ٠.١٦٢ ، ٠.١٧٩	٠.١٧٤ ± ٠.٠١٢
CAD ١٣٥ Alcan	٠.١٤	٠.١٣٧ ، ٠.١٢١ ، ٠.١٤٢ ، ٠.١٣٦	٠.١٣٤ ± ٠.٠١٣
عينة قياسية أخرى	٠.١٩	٠.١٨٥ ، ٠.١٧٩ ، ٠.١٦٩ ، ٠.١٧٦	٠.١٨٣ ± ٠.٠٠٧

ونظراً لما لتأثير تكون المعقدات على سلوك المواد بولاروغرافياً ، فيمكن استخدام الأساليب البولاروغرافية للدراسة خواص بعض المعقدات . فإذا افترض تفاعلاً الاختزال القابلين للانعكاس التاليين :



* (مأخوذة عن : R.P.Graham and A.Hitchen. Analyst, 77, 533, (1952))

فيمكن استنتاج المعادلة التالية :

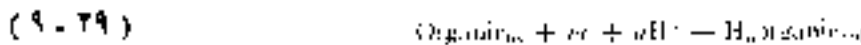
$$(29-8) \quad E_{ox} - E_{red} = \Delta E_{ox} = \frac{0.059}{n} \log K - \frac{0.059}{n} \log p \quad \text{لو } [X] = 1$$

حيث تشير k إلى ثابت التكون للمعقد ، p إلى عدد التماسق ، [X] إلى تركيز عامل التعتد بالجزئية .

وكلمة تغير تركيز المعقد (تغير تركيز المعقد بإبقاء تركيز الأيون الفلزّي ثابتاً وتغيير تركيز المتصلة) تشير قيمة E_{ox} له . وهكذا فعند رسم قيم E_{ox} ضد قيم لو [X] بيانياً ينتج خط مستقيم ميله $p \left(\frac{0.059}{n} \right)$ ، ونقطة تقاطعه مع المحور الذي يمثل لو [X] احتمال $\frac{0.059}{n}$ لو k . وبما أن n معروفة ، فيمكن حساب قيمتي p و k .

بولاروغرافيا المركبات العضوية Organic Polarography

تتأثر كثير من المجموعات الوظيفية العضوية بنشاطها بولاروغرافياً . ويحتوي الجدول 29 - 3 ، قائمة مختصرة ببعض هذه المجموعات . ويعتمد موقع E_{ox} المضبوط على وضع المجموعة الوظيفية في الجزيء العضوي . ومن الجدير بالذكر أن تأثيرات كل من التجسيم steric والرتين resonance والاقتران conjugative لها أثر قوي على سلوك هذه المركبات بولاروغرافياً . أضيف إلى ذلك ، أن عملية الاختزال (أو التأكسد) في محاليل مائية تتضمن عادة أيون الهيدروجين ، وبالتالي يمكن تمثيل التفاعل الذي يحدث في حالة المركبات العضوية كما يلي :

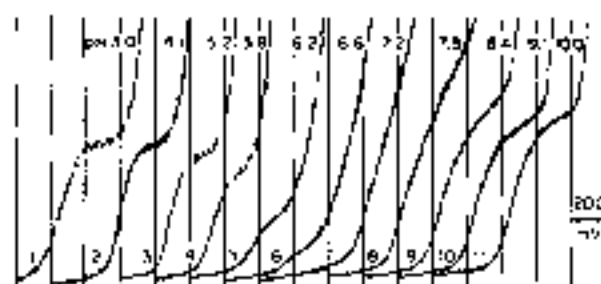


وهذا يعني أن قيمة pH المحلول يجب أن تضبط . أما إذا استخدمت المحاليل اللاعائية (كاستخدام أسيتونيتريل أو ثنائي ميثيل فورماميد) فعالمياً ما يكون تتكون الجذور radicals جزءاً من التفاعلات التي تحدث على القطب . ويوضح الشكل 29 - 6 ، تأثير قيمة pH على اختزال حامض بيروفيك pyruvic acid .

الجدول ٢٩ - ٣ : جدول يبين بعض المجموعات الوظيفية العضوية الفعالية بولاروغرافياً

نوع المركب	المادة	الالكتروليت - مماند	E ⁰ (ف.ع)
الذهب	اميتالذهب	٠.١ م LiOH	- ١.٧٣
	بنزالذهب	محلول ملك القون لمنطقه (pH = ٢.٢) (McIlvine buffer)	- ١.٩١ - ١.٣٢
	فلورمالذهب	٠.٢ م KOH	- ١.٥٩
كيتون	بيزوفوبون	محلول ملك القون المنطقه (pH = ١.٢)	- ٠.٩٠
	تيراميسين	محلول فوسفات منظم (pH = ٨.٨)	- ١.١٩
فيتاينات	تيامين	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٢)	- ١.٢٦
	رايوفلافين	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٢)	- ٠.٤٠
	حامض اسكوربيك	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٠)	- ٠.٢٠
نيترواروماتية	أرثو - ثنائي نيتروبنزين	محلول ثلاث منظم (pH = ٢.٥)	- ٠.١٢
	نيتروبنزين	محلول ثلاث منظم (pH = ٣.٥)	- ٠.٣٠
حلقيات غير متجانسة Heterocyclic	أكريدين	محلول مترات منظم (pH = ١.٠)	- ١.٣٢
		محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٣)	- ٠.٥١
		محلول مورات منظم (pH = ١١.٨)	- ٠.٩٣
هرومونات	نيسثيستيرون	محلول بريتون - ريبونسون المنظم (pH = ٧) (Britton-Ribonson Buffer)	- ١.٢٠

٥٠ : كحول إيثيل



الشكل ٢٩ - ٩ : تأثير pH على اختزال حامض بيروفيك . يبدأ المنحنيان (١) و (٢) عند - ٠.٦ ف ، والمنحنيات (٣) - (٧) عند - ٠.٨ ف ، والمنحنيات (٨) - (١١) عند - ٠.٩ ف وذلك بالمقارنة مع قطب الكالومييل المشبع .

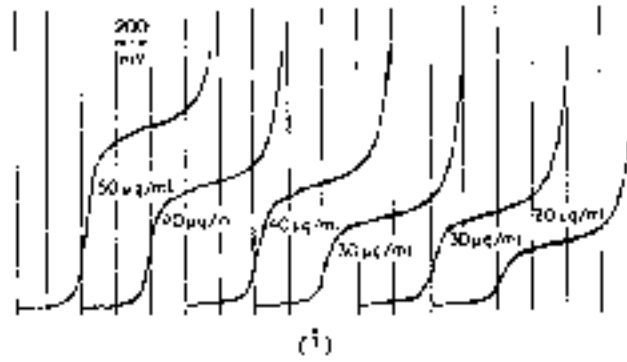
(مأخوذ عن : J. Heyrovsky and P. Zuman, "Practical Polarography" Academic Press, New York, 1968.)

ومن الجدير بالذكر أن الكثير من أنظمة المركبات العضوية ، خاصة في المحاليل المائية ، لا تعطي موجات بولاروغرافية قابلة للانعكاس . ولكن هذا لا يمنع أن تكون الطريقة البولاروغرافية مفيدة في التحاليل الكمية للمجموعات الوظيفية العضوية . وعموماً ، فإن الأسلوب التقني نفسه الذي استخدم في التطبيقات غير العضوية ، يمكن استخدامه أيضاً في التطبيقات العضوية . فيلزم في التطبيقات العضوية أيضاً ، طرد الأكسجين ، وإضافة الكتروليت مساعد ، والتحكم في قيمة $m \pm \frac{1}{2}$ ، تبقى ثابتة ، وقياس α بحرص . ونظراً لأن العمليات البولاروغرافية في معظم الأنظمة العضوية غير قابلة للانعكاس فيلزم التحكم بالظروف العملية بحرص شديد .

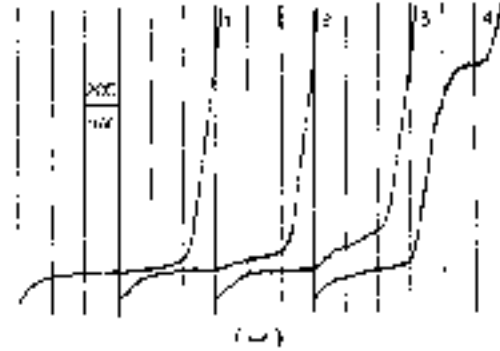
ويحول المركب العضوي غالباً إلى أحد مشتقاته ، وذلك ليصبح بالإمكان اختياره بولاروغرافياً بسهولة . فمثلاً ، يمكن إدخال مجموعة النيترو أو النيتروزو إلى الجزيئات التي تحوي مجموعات أروماتية .

وتجدر الإشارة إلى أن هناك موجة بولاروغرافية أخرى مفيدة في التحاليل العضوية ، وهي موجة اهيدروجين المحفزة H-catalytic wave . وتحدث هذه الموجة نتيجة لتصاعد غاز الهيدروجين ، حيث أن الجزيئات العضوية تحوي أيونات هيدروجين غير مستقرة labile hydrogen ions . هذا ، ويمكن الكشف عن المواد المحفزة بتركيز منخفضة جداً تصل إلى حوالي 10^{-7} ج . وعليه فإن مركبات مثل سيستين Cystine (والمركبات الأخرى التي تحوي مجموعة $-SH$) ، واسبروتينات ، واشباه القلويات ، وبعض الأصباغ ، يمكن أن تعين من خلال مشاهدة موجاتها المحفزة . ولربما تكون أكثر الطرق استعمالاً في هذا الصدد هي التي يستخدم فيها تفاعل برديكا Brdicka reaction فتذاب العينة ، مصل الدم مثلاً ، ويضاف إلى محلولها كل من المحلول المنظم $NH_4Cl - NH_3$ ، ومعدن كلوريد سداسي أمين كوبالت hexaammine Cobalt (III) chloride . وبوجود البروتين يعطي هذا المزيج موجة محفزة ، ومن الممكن ربط علاقة بين تيار انتشار هذه الموجة ، α ، وبين تركيز البروتين في الدم .

هذا ، ويمكن استخدام الطرق البولاروغرافية في تعيين المجموعات الوظيفية العضوية في الصناعات العضوية ، وفي البيئة ، والصيدلة ، والكيمياء الحيوية ، وصناعة الأغذية ، والطب ، وفي التحاليل البكرونية . ويبين الشكل ٢٩ - ٧ نماذج لبعض الموجات البولاروغرافية الناتجة عن مواد عضوية .



(أ)



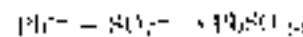
(ب)

الشكل ٢٩ - ٧ : نماذج منحنيات استقطاب لبعض المركبات العضوية المختارة . (أ) منحنيات استقطاب المورفين مع تغير في تركيزه ؛ تبدأ المنحنيات عند -٠٢٠ فولت وهي مقارنة مع بركة زئبق Hg . (ب) منحنيات استقطاب الألدريدات الموجودة في الكحولات المتوافرة تجارياً . لقد سجلت منحنيات الاستقطاب لحاليل تحوي ٠١ جـ هيدروكسيد ليشيوم ممزوج مع ٥ مل من : كحول نقي جداً ؛ (٢) و (٣) كحول نقي ؛ (٤) كحول خام . تبدأ المنحنيات عند -٠٨٠ فولت وهي مقارنة مع بركة زئبق Hg .

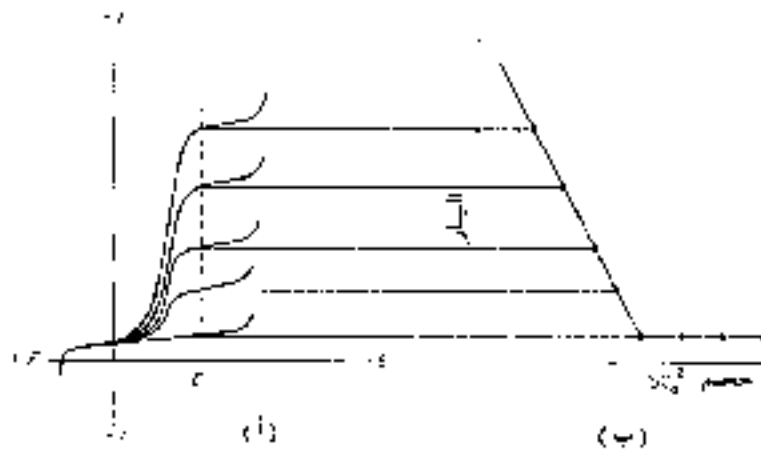
(مأخوذة عن : J. Heyrovsky and P. Zuman, "Practical Polarography", Academic Press, New York, 1968.)

المعايرات الأمبيرومترية Amperometric Titrations

إن المبدأ الأساسي في هذه المعايرات ، أن يقاس مقدار التغير في التيار النهائي limiting current عند جهد ثابت بدلالة إضافة المادة المعايرة . فمثلاً ، يمكن معايرة Pb(II) باستخدام محلول كبريتات قياسي وفقاً للتفاعل التالي :



ويلزم لهذا التعرض كل من الكتروليت مساعد ، وكحول (يضاف الكحول للتقليل من ذائبية PbSO₄ ، وقطب عامل ، وتوضع كلها في محلول عينة Pb²⁺ . يُقَرَد الأكسجين من العينة ، ويضبط الجهد على قيمة تقابل أي نقطة على التيار النهائي ، وتضاف المادة المعايرة من السحاحة . وحيث أن قيمة ، تتناسب طردياً مع تركيز Pb²⁺ ، وأن تركيز Pb²⁺ يتناقص بالترسيب ، فيجب أن تتناقص قيمة ، أثناء المعايرة . وعليه فإن منحنى المعايرة يظهر على شكل خطين يتقاطعان في نقطة تناظر نقطة النهاية للتفاعل . ويوضح الشكل ٢٩ - ٨ نموذجاً لهذه المعايرة .



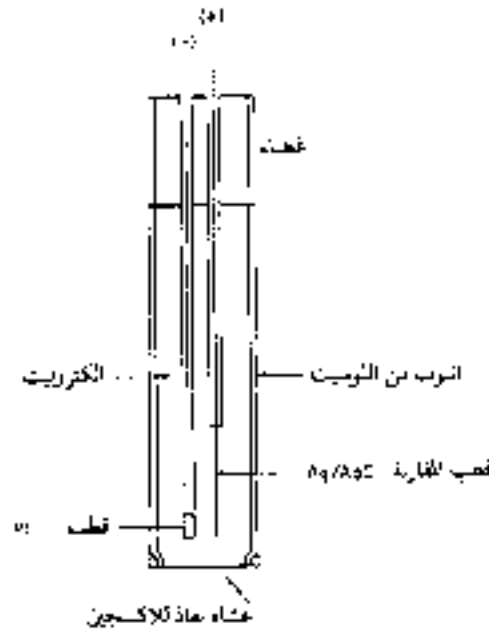
الشكل ٢٩ - أ : منحنيات الاستقطاب الأصلية التي اشتق منها منحنى المعايرة الأمبيرومترية عند معايرة Pb^{2+} مع SO_4^{2-} . (أ) منحنيات استقطاب Pb^{2+} مع إضافة SO_4^{2-} ؛ (ب) منحنى المعايرة الأمبيرومترية .

وهناك إمكانية للتخلص من التذبذبات الناتجة عن تيار الشحن charging current oscillations وتحسين حساسية الطريقة ، وذلك باستخدام قطب صلب دوار rotating solid electrode مثل قطب البلاتين . وعموماً فإن تركيز العينة يجب أن يكون في المدى من 10^{-3} إلى 10^{-5} جـ ، وتحت الظروف المفضلة يمكن أن تكون صحة القياس حوالي ٠.١٪ . هذا ويعتمد شكل منحنى المعايرة على كل من التفاعل ، وفيما إذا كانت انتفاعلات أو المادة المعايرة أو النواتج مواد فعالة كهربائياً ، وعلى قيمة الجهد المبذول التي اختيرت لهذا الغرض .

مهيّط الأكسجين The Oxygen Cathode

يعد جهاز مراقبة الأكسجين oxygen monitor أو مهيّط الأكسجين من أهم تطبيقات الطرق الأمبيرومترية . ويستخدم هذا المهيّط (وهو عبارة عن قطب من البلاتين أو الذهب) لقياس الأكسجين المذاب . ويعمل على مبدأ مراقبة سرعة اختزال الأكسجين على المهيّط عند جهد أعلى من جهد اختزاله . وتعين كمية الأكسجين بعد إجراء عملية التعبير ، بقياس قيمة التيار المار بين القطب العامل وقطب المقارنة (غالباً قطب $AgCl-Ag$).

ويوضح الشكل ٢٩ - أ ، نموذجاً تخليطياً لقطب الأكسجين ، ويستخدم هذا القطب الذي يعرف باسم قطب كلارك Clark electrode في عملية القياس الروتينية للأكسجين في الأنظمة البيولوجية . إذ يوضع القطب العامل (O_2) وقطب المقارنة $AgCl-Ag$ ، داخل أنبوب من مادة اللوسيت lucite ويغطي طرفه بفشاء نفوذ لغاز الأكسجين oxygen permeable membrane . وعليه فإن عمليات القياس تعتمد فقط على انتشار الأكسجين خلال هذا الغشاء . وتختصر الأعشية النفاذة لغاز الأكسجين إما من السيلوفان أو من مادة بولي إيثيلين polyethylene أو النايلون nylon.



الشكل ٢٩ - ٩ قطب كلارك

وفي عمليات القياس يُغرس القطب في وعاء محكم الإغلاق بحيث لا يدخل إليه الهواء ، ويحتوي هذا الوعاء على العينة . ثم يطرد الهواء المحيط بالمحلول بواسطة دفع القطب في المحلول . ويتبع ذلك تكون جهداً بين زوج الأقطاب ، ثم تسجل قيمة الأكسجين الموجودة في العينة على مقياس معد لذلك .

الامثلة - Questions

- ١ - بين أوجه الاختلاف بين البولاروغرافيا وغيرها من طرق التحليل .
- ٢ - ما مكونات مقياس البولاروغرافيا البسيط
- ٣ - بين كيف تصمم خلية البولاروغرافيا .
- ٤ - أذكر مميزات قطب الزئبق القطري .
- ٥ - صف الموجة البلاروغرافية .
- ٦ - ما المقصود بجهد التحلل ؟
- ٧ - بين كيف نعين قيمة $E_{1/2}$.
- ٨ - اذكر الاحتياطات الواجب اتخاذها في البولاروغرافيا .
- ٩ - بين كيف يمكن إجراء تعيينات كمية بواسطة البولاروغرافيا .
- ١٠ - صف المعايرة الأمبيرومترية .

٢١- لقد تم الحصول على النتائج المبينة أدناه لمجموعة من المحاليل القياسية لأيون الخارصين . احسب تركيز محلول الخارصين المجهول عندما يكون تيار الانتشار المناظر له ١٠٢ ميكروأمبير .

i_d	$[Zn^{2+}]$	i_d	$[Zn^{2+}]$
(ميكروأمبير)	($\times 10^{-3}$ جـ)	ميكروأمبير	($\times 10^{-3}$ جـ)
١٦ر٨	٠ر٨٠	٢ر٦	٠ر٠٠
٢٠ر٥	١ر٠٠	٦ر٧	٠ر٢٠
٢٤ر٦	١ر٢٠	١٢ر٩	٠ر٤٠

٢٢- عند تسجيل منحني الاستقطاب لمحلول كلورامفينيكول chloramphenicol وجد أن قيمة i_d تساوي ٤٠ر٣ ميكروأمبير . فإذا أضيفت ٥ر٠٠ مل من محلول كلورامفينيكول القياسي الذي تركيزه ٢ر٥ مجم / مل إلى ١٠ر٠ مل من المحلول الأصلي ، وسجل منحني الاستقطاب للمحلول الجديد ، وجد أن قيمة i_d تساوي ٦٥ر٢ ميكروأمبير . احسب تركيز المحلول المجهول .

٢٣- محلول من هيدروكلوريد ثيامين thiamine hydrochloride (١٠٠ر٠ مل) ، نُظِّم وخفف إلى ١٠٠٠ مل بمحلول مُنظَّم pH له ١١ر٥ . احسب مقدار ما تحتوية العينة من ثيامين (بالجرامات) .

تركيز هيدروكلوريد ثيامين	i_d	تركيز هيدروكلوريد ثيامين	i_d
(مجم / مل)	ميكروأمبير	(مجم / مل)	ميكروأمبير
١ر٤٠	٣٢ر١	١ر٢٠	٩٥ر٨
٠ر٦٠	٤٩ر٢	١ر٦٠	١٣٠ر٠
٠ر٩٠	٧٥ر٠	العينة المجهولة (بعد التخفيف)	٦٣ر٢

٢٤- أعطى محلول من كبريتات ستربتومايسين Streptomycin Sulfate تيار انتشار i_d مقداره ٢٤ر٣ ميكروأمبير . فإذا أعطى محلول قياسي للمادة نفسها (٦٠٠ ميكروجم / مل) تيار انتشار i_d مقداره ٤٠ر٣ ميكروأمبير ، احسب تركيز المحلول المجهول .

• اجابيات الاسئلة المشار اليها بهذه العلامة موحودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثلاثون

أساليب تقنية التجارب

Experimental Techniques

مقدمة Introduction

إن الأهداف الرئيسية من التجارب المخبرية في هذا الكتاب ، هي التعريف بالأساليب التقنية اللازمة لإجراء قياسات كيميائية كمية ناجحة ، وتوضيح بالدليل العملي المبادئ الأساسية التي توفقت خلال فصول الكتاب . وتطلب التجارب استخدام أساليب مخبرية تُعد أساساً لنواحي علمية وتكنولوجية متعددة . ولهذا فإن الخبرة في الأعمال المخبرية يجب أن تُكسب الشخص المتدرب ، الممارسة ويُعد النظر والثقة ، وستكون هذه المبادئ بدورها ذات قيمة كبيرة في مواضيع علمية أخرى ، وفي المهن العلمية أو التكنولوجية مستقبلاً .

هذا ، ومن انهم محاولة ربط التجارب بالمبادئ العلمية الأساسية ، ولا يعد ذلك هاماً لفهم التجربة فحسب ، بل يُشكل مُعدّ للعقل أيضاً . فبالفكر ومحاولة التفسير المنطقي ، يمكن التحقق من أهمية كل جزء من خطوات التجربة ، ومدى مشاركة كل من هذه الأجزاء في عملية القياس الكلية . وعليه ، فلا يجب التعامل مع المختبر كمن يتبع طريقة في كتاب للطبخ أو أنه مجرد عمليات اونوماتيكية لا تحتاج إلى تفكير .

وبالطبع ، ستحدث أخطاء في المختبر ، وسواء كانت هذه الأخطاء بسبب ضعف في الأسلوب التقني للتجربة أو نقص في فهم الكيمياء المرتبطة بالتجربة ، فالهم أن نتعلم من هذه الأخطاء حتى لا تتكرر .

ومن المفيد تنمية عادات حسنة للعمل في المختبرات ، نذكر منها مايلي :

١ - المحافظة على مكان العمل بحيث يظل نظيفاً ومرتباً ، فيجب تنظيف المكان من الكيماويات المتناثرة ، والتخلص من هذه الكيماويات حسب تعليمات مشرف المختبر .

٢ - يجب استخدام الماء المقطر في جميع المحاليل ، وأن تكون عملية الغسل النهائية للأدوات بالماء المقطر . وتُنظف الزجاجيات باستخدام محلول الصابون . أما محاليل التنظيف الأخرى مثل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي أو محلول حامض الكبريتيك - دايكرومات البوتاسيوم فيجب أن لا تُستخدم إلا تحت مراقبة مشرف المختبر .

٣ - يجب أن يُستغل وقت المختبر بكفاءة ، إذ يجب قراءة كل من طريقة عمل التجربة ، والمبادئ الأساسية لها قبل دخول المختبر . كذلك يجب ترتيب ما سيتم عمله قبل حصة المختبر وليس أثناءها ، ويجب أن يُقرر مسبقاً ، أين إذا

كان من الممكن إيفاء التجربة عند حد معين أم لا . إذ ليس من الممكن أن تنهى كل تجربة من التجارب في حصة مختبر واحدة

٤ - ضرورة التعاون أثناء المختبر ، ولا مجال في المختبر للعبث أو المزاح الذي تستخدم فيه أدوات المختبر أو المواد الكيميائية أو حتى الماء .

٥ - يجب أن تكون ضبوراً وكاداً في معالجة وتصريف الأمور في المختبر . فبالخبرة والعناية في التخطيط تُكتسب ملكة الإسراع في العمل . أما محاولة الإسراع لدرجة تكون كبيرة بالقياس لمدى الخبرة الممنبة ، فإنها ستؤدي عادة إلى الإهمال ، الأمر الذي من الممكن أن يؤدي إلى نتائج تفطر إلى الدقة ، بالإضافة إلى توقع الحوادث .

٦ - التعود على التفكير ببلغة المفاهيم الأساسية ، وصحة القياس ، والدقة ، والخطأ . إذ ربما هذه المبادئ هنا أهداف أبعد من تلك التي مرت بك في مختبرات أخرى سابقة .

٧ - التعمّل في العمل ، وينطبق ذلك على تفسير خطوات التجربة ، واستخدام الكيميائية ، والعلاقة مع الآخرين في المختبر

٨ - الاهتمام بدفتر ملاحظات المختبر فهو هام جداً ، إذ أنه يسجلُ لنتائج التجربة . فإذا تمت العناية واحتفاظ بهذا الدفتر بطريقة ملائمة ، فسيكون من الممكن الرجوع إلى البيانات الأصلية المأخوذة ، ونتائج التحليل ، بأقل جهد ممكن . هذا ، ويجب كتابة تفصيلات كافية ، حتى يمكن إقتفاء مجرى طريقة التحليل ، والتأكد من النتائج . وتظهر أهمية ذلك عند الاشتباه بوجود خطأ في نتائج التحليل . وهكذا ، فإن دفتر الملاحظات يجب أن يحوي جميع النتائج والملاحظات والاستنتاجات مسجلة باختير على صفحات دفتر مُحمّد (إذ لا يجب استخدام الأوراق الفرّادي) كذلك يجب أن تُسجّل جميع النتائج أثناء اجراء التجربة وليس في وقت لاحق ، إذ يجب أن لا يُعهد بالملاحظات وغيرها من النتائج للذاكرة لتُسجّل فيما بعد ، والبيانات المغلوطة يجب أن تُسطب ولا تُمحى ، فمن الممكن أن تكون هناك حاجة للرجوع إلى هذه النتائج لأهميتها ، ويُوضّح الشكل ٣٠ - ١ نموذجاً لدفتر ملاحظات المختبر .

٩ - من يَظنّ لأي حالة طارئة emergency فمع أن جميع التجارب في هذا الكتاب آمنة إذا تمت بالشكل المناسب ، إلّا أن احتمال الحوادث يظل قائماً . ولا تجعل الإهمال سبباً في الحوادث . وحذّر مكان بضعفاة الحريق fire extinguisher ، ومعدات الطوارئ الأخرى في المختبر . وكن مستعداً لمعالجة الحروق الناتجة عن أجسام ساخنة أو من الأحماض الأكالة corrosion acids ، وغالباً ما يتضمن ذلك غسلاً شاملاً بالماء تحت الصنبور أو الدش ، وإذا كانت الإصابة بالعينين ، فيجب أن تكون المعالجة سريعة . ويبيّن الشكل ٣٠ - ٢ كثيراً من أدوات الأمان التي يجب أن يكون عندك رؤية بطرق استخدامها ، وفيها يلي سنورد قوانين الأمان Safety rules التي يجب أن تتبعها في المختبرات .

الشكل ٣٠ = ١ : نموذج يُبين طريقة معالجة بيانات التجربة العملية في دفتر ملاحظات المختبر

تحتوي الصفحة اليمنى الحسابات

تحتوي الصفحة اليسرى البيانات الخاصة بالتجربة

التيسر

تحسين دلائل التوازن (KHP) في محلول مجهول

١ حجم KHP = مل NaOH × ص NaOH كنسبة المولية للتفاعل $\text{KHP} \times$

تاريخ بدء التجربة : ١ / ١ / ١٩٧٣ رقم المادة المجهولة : ٩٩

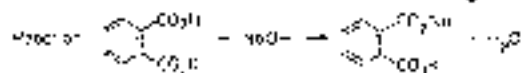
تاريخ التجربة : ٣ / ٣ / ١٩٧٣

المعايير : NaOH

١٠٥٨ = ٢١٥٨ × ص ك × ١ × ١٠٢

التفاعل

ص NaOH - ١٠١٠



٢ = بقية الحسابات من التجارب + المعدل

نفس المعايير

٣ - الأخرى

البيانات

المادة المجهولة

وزن الغنية + KHP : ١٨٠١٤٦٢ ١٧٠٧٠١٢ ١٧٢٤٤١١

١ - $\text{KHP} / \text{NaOH} \times \text{ص NaOH}$ النسبة المولية للتفاعل $\text{NaOH} \times \text{KHP} \times ١٠٠$
وزن لقصة + KHP = العينة : ١٧٠٧٠١٢ ١٧٢٤٤١١ ١٧٢٨١٤١
وزن العينة (حجم)

وزن KHP الخي : ١٨٤٥٠ ١٨٦٠١ ١٨٦٧٠

$\text{KHP} / \text{NaOH} \times ١٠٠ = ١٨٦٠١ \times ١٩٠٨١ / ١٠٠ \times ٢٠٤٢ \times ١ = ٨٤٩٧$

حجم المعايير : ٢١٥٨ مل ٢٢٢٢٢ مل ٢٠٧٧٤ مل

ص NaOH : ١٠١٠ ص ١٠١٤ ص ١٠٠٨

% $\text{KHP} = ٤٨١٢$

المعدل ١٠١٠ ص تُفضل المعالجات الاحصائية هنا إذا طُلبت

العينة المجهولة :

٢ = بقية الحسابات من التجارب + المعدل

البيانات

٣ - الأخرى

وزن الغنية + المجهول : ١٩٤٦١٢ ١٨٠١١٥ ١٧٠٧٩١١

وزن الغنية + المجهول = العينة : ١٨٠١١٥ ١٧٠٧٩١١ ١٦٩٩٢٤٤

وزن KHP : ١٨٤٩٧ ١٨٦٠٤ ١٨٦٦٧

حجم المعايير : ١٩٨١ ص ١٩٠٨ ص ٢٠٣٥ مل

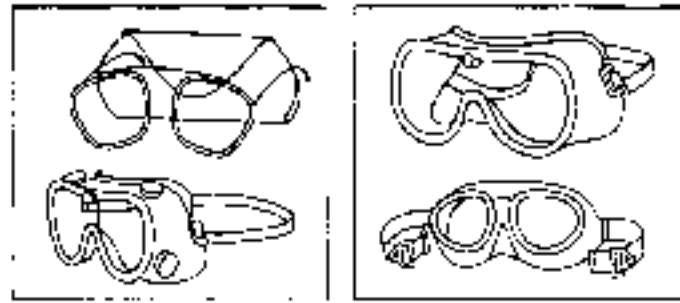
% KHP : ٤٨١٢ ٤٨٠١ ٤٨٩٢

المعدل ٤٨١٢ /

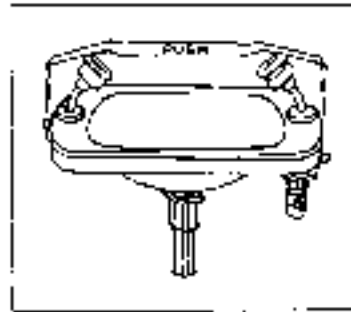
تكتب في النهاية الحسابات الاحصائية

تُفضل المعالجات

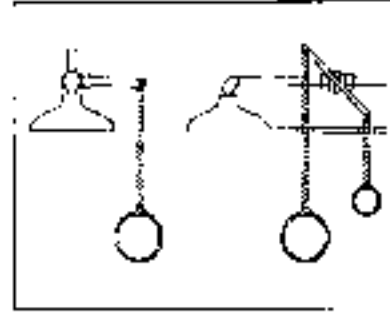
الاحصائية هنا إذا طُلبت



Goggles



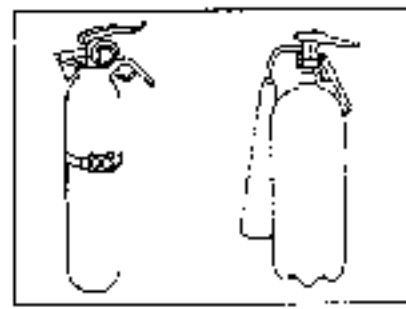
Eyeface washer



Showers



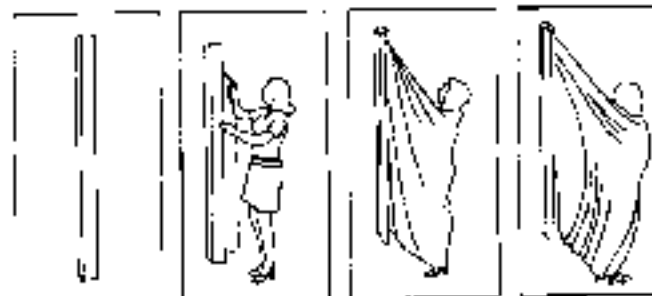
Eyewash bottles



Fire extinguishers



Fume hoods



Fire blanket

الشكل ٣٠- ٢ أدوات الأمان التي يلزم وجودها في المختبر ومعرفة طرق استخدامها وأماكن حفظها

- ١ - لبس دائماً نظارات واقية .
- ٢ - لا يُسْمَح العبث بنتاً في المختبر .
- ٣ - يُمنع التدخين أو الأكل أو الشرب في المختبر .
- ٤ - أضف الأحماض للماء دائماً ، ولا تضيف الماء للأحماض أبداً .
- ٥ - أعد الأغشية لزجاجات الكواشف بعد الاستعمال حلاً .
- ٦ - لا تُرجع الكميات الزائدة من الكواشف إلى ما تبقى في الاواني الأصلية .
- ٧ - تُخلَص من الكواشف الزائدة عن الاستعمال أو الملوثة بطريقة مناسبة . واطرح المواد الصلبة في أواني النفايات ، أما السوائل التي تذوب في الماء اطرحها في المغسلة ، وأنشعها بكميات كبيرة من الماء ، والسوائل التي لا تذوب في الماء ضعها في أواني مخصصة للسوائل العادية .
- ٨ - تُدْفَن أطراف كل من أنابيب الزجاج وموارين الحرارة والاقمع بمادة دهنية قبل إدخالها في سدادات الدورق .
- ٩ - كن حذراً عند اختبار الروائح .
- ١٠ - لا تفتح أبداً أي أنبوب اختبار أو دورق وهو مصوب باتجاهك أو باتجاه أحد زملائك .
- ١١ - استخدم المصاصة الكروية انطاطية pipet bulb لسحب جميع المحاليل غير اذاء أو المحاليل المخففة للأملاح .
- ١٢ - استخدم خزانات الأبخرة fume hoods عند التعامل مع مواد يتصاعد منها أبخرة سامة poisonous أو مهيجة irritating .
- ١٣ - يجب ملازمة التجربة وعدم تركها خاصة أثناء التسخين أو إذا كان التفاعل سريعاً .
- ١٤ - إن عملية استخدام الأنوات والتركيبات البديلة المؤقتة makeshift هي الخطوة الأولى لحصول الحوادث .
- ١٥ - لا يجوز تحت أي ظرف ، إجراء تجارب غير مجازة أو بدون إشراف .
- ١٦ - لا تلبس أبداً الملابس المنضفاضة التي ربما تصل إلى مكان التجربة أو إلى الذهب .
- ١٧ - لا تلبس الأحذية المفتوحة (الصنادل) ، أو قمم عازي القدمين في المختبر .
- ١٨ - لا تلبس أبداً العدسات اللاصقة في المختبر حتى ولو لبست النظارات الواقية . فالكيمويات المهيجة ، ربما تتسرب تحت العدسات مسببة غطلاً في العين لا يمكن تعويضه .
- ١٩ - إذا كان شعرك طويلاً ، فارتديه إلى الخلف لتبعديه عن اللهب (اللطالبات خاصة) .
- ٢٠ - بلغ عن أي حادث للمشرف أو المرشد في الحان ، مهما كان ثانوياً ، واملأ التقرير الخاص بالحوادث وأعده إلى المكتب الرئيسي .
- ٢١ - وتحت جميع الظروف عليك أن تفكر بما تقوم بعمله .

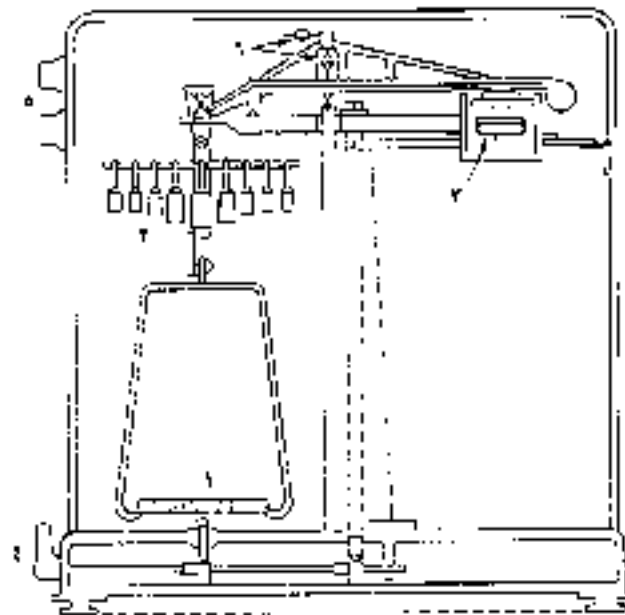
تعد الكتلة أحد خواص المادة الأصلية *intrinsic property* ، وهي ثابتة في كل مكان من الكون . وبالمقابل ، فالوزن عبارة عن القوة التي يجذب بها جسم بتأثير الجاذبية *gravity* بينه وبين جسم كبير آخر ، وفي حالتنا فالجسم الكبير هو الأرض . ولربما يتغير وزن أي جسم بكمية قليلة في أماكن مختلفة على الأرض .

ومن أهم الأدوات المستخدمة في التحاليل الكيميائية الكمية ، الميزان التحليلي *Analytical balance* ، ويعتمد مبدأ عمله على الموازنة بين أجسام مجهولة الكتلة مع أجسام أخرى معروفة الكتلة ، حتى يصبح الفرق بين الكتلتين أقل من الحد الأدنى للكتلة التي يكشفها الميزان .

وحيث أن الميزان التحليلي يقارن بين كتلة مجهولة مع كتلة معلومة ، تحت تأثير قوة الجاذبية نفسها ، فإن التغير في الموضع الجغرافي أو في قوة الجاذبية سوف لا يُغيّر القيمة المعيّنة في أي مكان . ولهذا فمن المعتاد استخدام المصطلحين : الكتلة والوزن ، بالتبادل عند التعامل مع الميزان التحليلي .

الميزان التحليلي *Analytical Balance*

إن أهم مواصفات الميزان المطلوبة لمعظم أغراض التحليل الكيميائي هي قدرته على تحمّل حمل مقداره ١٠٠ - ٢٠٠ جم كحد أعلى ، هذا بجانب قدرته على وزن جسم لأقرب ± 0.1 مجم . ومعظم الموازين التحليلية التي يُستخدمها المحللون الكيميائيون هذه الأيام ، هي أنواع متعددة من ذات الكفة الواحدة *single pan* وصممت لتزن بطريقة التعويض *substitution method* ويُمثل الشكل ٣٠ - ٣ نموذجاً لهذه الموازين



الشكل ٣٠ - ٣ : نموذج ميزان الكفة الواحدة : (١) كفة الميزان ؛ (٢) وزنات الموازنة ؛ (٣) ثقل ممانع للاعتزاز ؛ (٤) مقبض لتسييب الكفة ؛ (٥) مقايض لتغيير الوزنات ؛ (٦) براغي لتعديل حساسية الميزان

يحتوي الميزان التحليلي ذو الكفة الواحدة على مجموعة وزنات ، يتراوح وزنها ما بين ٠.١ جم حتى ما مجموعه ٢٠٠ جم ، وهذه الوزنات معلقة في جهة واحدة من نقطة الارتكاز fulcrum ، وبالمقابل ، فهناك ثقل موازن يُغلق على الجهة المقابلة (الخلفية) من عاتق (beam) الميزان ، فإذا وضع جسم على كفة الميزان فإن خللاً في وضع التوازن سيُسجله الميزان ، ولاستعادة حالة التوازن ، تُسحب عدة وزنات عن العاتق من جهة الكفة حتى يصل مجموع الأوزان المتروعة إلى مدى ٠.١ جم أقل من وزن الجسم . ثم يُسمح للعاتق بالوصول إلى نقطة الاستقرار rest point ، ويتم الوصول إلى هذه النقطة بسرعة بسبب ممانعة الاهتزاز damping القوة التي تعمل من حركة تارجح العاتق . هذا ، ويجب الانتباه إلى أن الميزان يكون دائماً تحت تأثير حمل ثابت من الوزنات وبالتالي فإنه يعمل على حساسية ثابتة .

وتُظهر الاتقان المسحوبة على مجموعة من الأقراص المدرجة dials تكون مثبتة في مقدمة الميزان . ويمكن قراءة مقدار انحراف العاتق حتى ١٠٠ حجم . كذلك يمكن بواسطة ورنية Vernier قياس أوزان صغيرة تصل حتى ٠.١ حجم . ويمكن تسهيل طريقة قراءة العاتق بواسطة إظهار تدريجيه scale مع تكبير على شاشة صغيرة . وهكذا فإن الأقراص المدرجة تعطي الوزن في المدى ٠.١ - ٢٠٠ جم ، وانحراف العاتق يعطي أوزاناً في المدى ٠.٠٠١ - ١٠٠.٠ جم وأخيراً تعطي الثورية في المدى ٠.٠٠٠١ - ٠.٠٠١ جم .

ويُحفظ كل من الحد البيكيني knife-edge ، والعاتق ، بواسطة مقبض تثبيت العاتق ، ثلاثي المسالك three-position beam-arrest knob ، فأحد المواضع يؤدي إلى تثبيت الكفة ، والآخر إلى تسيبها جزئياً partial release ، والثالث إلى تسيبها كلياً complete release ويستخدم وضع التسيب الجزئي ، لإيجاد المدى الذي يتراوح فيه وزن الجسم .

ويمتاز الميزان ذو الكفة الواحدة على الميزان متساوي الذراعين ذي الكفتين equal-arm two-pan balance ، بجزايا ثلاث هي :

- ١ - تكون عملية الوزن أسرع .
- ٢ - حساسية الميزان ثابته على مدى الوزن كله
- ٣ - لا يلزم مجموعة وزنات (صناديق) منفصلة فالوزنات موحدة داخل الميزان ولا تُفقد أبداً .

وتُعرف حساسية sensitivity الميزان التحليلي بأنها مقدار الانحراف الناتج بتأثير وحدة وزن واحدة وهناك عدة عوامل تتعلق بتركيب الميزان تؤثر في حساسيته ، نذكر منها :

- ١ - إن أي زيادة في طول الذراع يصاحبها زيادة في الحساسية ، وذلك لأن الحساسية تتناسب طردياً مع طول ذراع الميزان .
- ٢ - تتناسب حساسية الميزان عكسياً مع كتلة الجزء المتكون من العاتق والكفتات والحمل ، وأي زيادة في هذه الكتلة تؤدي إلى تقليل الحساسية . ولهذا السبب فإن المواد التي تستخدم في بناء الميزان هي من المواد الخفيفة مثل Mg أو سبيكة Al-Mg .
- ٣ - تتناسب الحساسية عكسياً مع المسافة بين نقطة الاستناد support point ومركز ثقل الجزء المتذبذب ، وأي زيادة في هذه المسافة تؤدي إلى تقليل الحساسية .

٤ . يجب أن تكون جميع الاجزاء المتحركة عديمة الاحتكاك frictionless قدر الامكان ، وأي زيادة في قابليتها للاحتكاك تؤدي إلى نقص في الحساسية .

ويتوافر ، تجارياً ، أنواع متعددة من الموازين التي صممت لتتوافق بين العوامل المختلفة التي تتنافس في تأثيرها على حساسية الميزان . وبجانب الميزان ذي الكفة الذي وُصفَ أعلاه ، تتوافر موازين أكثر حساسية ، والتي يمكنها أن تزن أجساماً خفيفة تصل إلى ٠.٠١ جم ، وبالإضافة إلى ذلك تتوافر موازين بمقدورها أن تزن عيّنات ثقيلة بقياسات صحيحة .

أخطاء الوزن Weighing Errors هناك خمسة مصادر للخطأ في استعمال الميزان التحليلي وهي :

عيوب في بناء الميزان defective balance : إذ من الممكن أن تكون أخطاء ناجمة عن تركيب الميزان ، أو في عمل الوزنات الموجودة بالداخل . وفي حالة الميزان ذي الكفة ، حيث الأجزاء العاملة محفوظة في الداخل ، يكون من الصعب الكشف عن هذه الأخطاء ، ما لم تكن أخطاء كبيرة . ويجب أن يُفحص كل من تعبير الميزان وحساسيته من أن لآخر . وهناك أيضاً عيوب تحدث نتيجة للتآكل corrosion ، ونشوء الحدود السكيتية ، وأخطاء ممانعة الاهتزاز المغناطيسية .

تأثيرات الكهرباء الساكنة static effects : تنتقل الشحنة الكهربائية الساكنة إلى الميزان من الشخص الذي يعمل عليه ، أو من الأجسام التي توضع على الكفة . فإذا أصبح الميزان مشحوناً فإن ذلك يؤدي إلى قوة إضافية تُبدل على الكفة ، الأمر الذي سيؤدي إلى وزن مغلوط . والموازين متساوية الذراعين الميكروية (التي تزن أجساماً صغيرة جداً) ونصف الميكروية (التي تزن أوزاناً صغيرة) هي الأكثر عرضة لثل هذا الخطأ .

تأثيرات درجات الحرارة temperature effects : إذا حصل انحدار في درجة الحرارة داخل غلاف الميزان ، فسيؤدي ذلك إلى تيارات الحمل داخل الميزان ، مما يسبب تيارات هوائية تعكس حركة الكفة ، التي تؤدي بدورها إلى أوزان مغلوطة ، فإذا كان الانحدار في درجة الحرارة كبيراً ، فإن طول عائق الميزان (من نقطة الارتكاز حتى أي من الطرفين) ربما يتغير وذلك لتمدده ، الأمر الذي يؤدي في النهاية إلى خطأ في الوزن . وهذه الأسباب ، فيجب تجنب وزن الأجسام الساخنة . كذلك يجب حماية الميزان من مصادر الحرارة أو التيارات الهوائية ، وأن لا يُوضع أبداً في مكان يكون فيه عرضة لسقوط أشعة الشمس عليه بشكل مباشر .

تأثيرات الطفو buoyancy effects (قابلية الطفو) : عند وضع جسم على كفة الميزان ، فإن صافي قوة جذب الكفة إلى أسفل يساوي الفرق بين كتلة الجسم وقوة الطفو (قوة دفع الهواء على الجسم) . وينطبق المبدأ نفسه على الوزنات التي تعلّق على الكفة . وعند التوازن يمكننا التعبير عن وزن الجسم بالمعادلة التالية :

$$\text{لح} = \text{لكر} + [\text{طفو الجسم} - \text{طفو الوزنات}]$$

(٣٠ - ١)

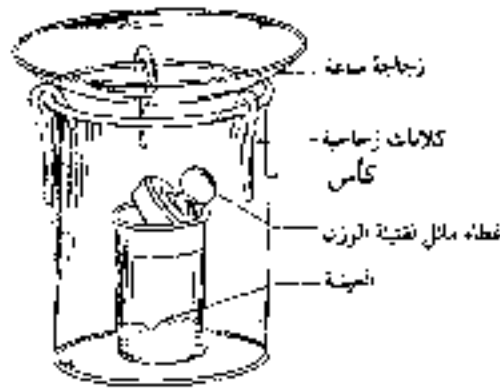
$$m_o = m_u + [\text{buoyancy}_u - \text{buoyancy}_o]$$

حيث تشترك كل من حـ ، و ، إلى الجسم والوزنة على التوالي ، وتشترك إلى الكتلة ، وهكذا ، فإن الوزن الحقيقي للجسم لا يساوي وزنه في الهواء ما لم تكن تأثيرات الطفو (قوة الدفع) في المعادلة (٣٠ - ١) متساوية في الحالتين . ويعرف الفرق بين الطفوين بتصحيح الطفو buoyancy correction ، وإذا أخذت الطفو بعين الاعتبار فسيتمكن إعطاء وزن الجسم في الفراغ . وتكون قيم تصحيح الطفو صغيرة جداً ونلزم فقط في الحالات التي تتطلب أوزاناً دقيقة . وفي معظم الحالات يمكن إهمال قيمة تصحيح الطفو إلا إذا كان الاختلاف بين كل من كثافة الجسم والوزن كبير .

أخطاء التشغيل operation errors : تعد أخطاء التشغيل واحدة من أسوأ المشاكل وأكثرها مُواجهه ، ولكنها في الوقت نفسه أكثرها سهولة للتصحيح أو المراقبة . وعموماً فإن هذه الأخطاء تحدث نتيجة للإهمال ، والتعامل مع الميزان بطريقة غير مناسبة ، وأسوأ الأضرار ، تلك التي تؤدي إلى أعطال في الميزان ، فتتأثر الكيمائيات مثلاً ، من الممكن أن يؤدي إلى تآكل في الكفة ، أو أجزاء أخرى من الميزان . كذلك فإن الارتجاجات المفاجئة ، أو إضافة أو سحب الوزنات ، أو العينة عن الكفة وهي معلقة من الممكن أن تؤدي إلى تلف الحدود السكينية في الميزان ، وسيؤثر هذا النوع من الأخطاء على كل من حساسية الميزان ودقته ، وذلك بشكل دائم . كذلك فإن أخطاء التشغيل الأخرى ، مثل الخطأ في قراءة تدريج الميزان ، وانسكاب العينة الموزونة ، وسوء التعامل مع الأجسام المراد وزنها أثناء عملية الوزن ، كلها تكون أكثر وضوحاً من الأخطاء السابقة ، ولا تحتاج إلى تفصيلات أخرى .

الشوائب المتطايرة volatile contaminants : كثيراً ما يتغير وزن الأجسام أثناء عملية الوزن ، والسبب الرئيسي لذلك هو امتصاص H_2O أو CO_2 من الجو المحيط بالجسم ، حتى أن الإناء الخاوي للعينة له القدرة على ذلك ، وتُخفض أخطاء الشوائب المتطايرة عادةً بأنواع أساليب تقنية معينة للوزن ، وباختيار موضع مناسب للميزان . فمثلاً ، يمكن حفظ الميزان في مكان رطوبته قليلة ، أو في غرفة يمكن التحكم بدرجة حرارتها ، أو في صندوق جاف ، وكثيراً ما توضع داخل الميزان كمية صغيرة من مادة مجففة desiccant .

وعادةً ما تحتوي العينة على كميات قليلة من الماء التي يجب إزاحتها إذا كان المطلوب هو وزن العينة جافة . وهكذا فإن العينة يجب أن تجفف في فرن على درجة حرارة عالية تكفي لإزاحة الماء ولكن ليست عالية لدرجة أنها قد تُسبب تحلل العينة . ويوضع الشكل ٣٠ - ٤ ترتيباً خاصاً لتجفيف العينة في الفرن وحفظ مثل هذا الترتيب العينة من الغبار والأوساخ التي ربما تسقط بشكل مفاجئ ، إلى قبة الوزن weighing bottle . كذلك ، فإن إمساك الكأس بواسطة التلقط tongs ، أسهل من الإمساك بفتحة الوزن نفسها ، ومن الجدير بالذكر أنه قبل الوزن ، يجب أن تُبرد العينة والوعاء الحاوي لها على درجة حرارة الغرفة داخل مجفف desiccator .



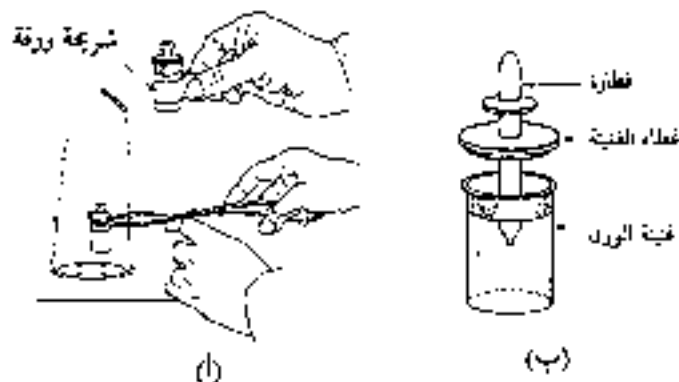
الشكل ٣٠ - ٤ : الأسلوب التتقي لحماية العينة أثناء تحفيها في الفرن .

عملية وزن العينة Weighing the Sample

يتطلب التحليل الكمي الروتيني دائماً من العينات المتشابهة ، الموزونة عدة مرات ، تحت الظروف نفسها ، ويتوافر أسلوبان عامان لوزن العينات ، ويتضمن الأسلوب الأول ، عملية الوزن بالفرق weighing by difference ، إذ توزن العينة كلها ، التي تكون عادة في قنينة وزن ، ثم تُنقل القنينة عن كفة الميزان وتؤخذ العينة المطلوبة منها بواسطة ملعقة خاصة (Spatula) إلى إناء آخر . وتوزن قنينة الوزن وما تبقى بها ثانية وبحسب وزن العينة المنقولة بالفرق بين الوزنين ، وتعاد هذه الطريقة نفسها لعينات أخرى . لاحظ أن لا تترك أبداً من دقائق العينة على الملعقة ، وإذا كان المطلوب أن يؤخذ من العينة الأصلية عدد من المقادير (ن) ، فيلزم بذلك عمليات وزن عندها ن + ١ فقط .

ويتضمن الأسلوب الثاني ، وزن العينة مباشرة على كفة الميزان . فتوضع العينة المراد وزنها على ورقة وزن خارجية أو زجاجة ساعة Watch glass ، وذلك حتى لا تنسكب أو تتناثر المواد الكيميائية على كفة الميزان وتسبب تآكله ، وحال وزن العينة تُنقل إلى إناء آخر . ويلزم هنا إجراء عمليات وزن عندها ٢ ن تؤزن عند (ن) من المقادير .

وبين الشكل ٣٠ - ٥ الأسلوب الشائع لتقل قناتي الوزن بعد وزنها ، وهناك أسلوب آخر يُستخدَم فيه قطعة من جلد الشامواه Chamois . ويتميز طريقة شريحة الوزن paper-strip method المبينة في الشكل ٣٠ - ٥ أ ببساطتها وخلوها من أخطاء المتأولة . هذا ، ويجب أن يُلاحظ عدم تناول الجسم المراد وزنه أو الوعاء المحفوظة به العينة بأيدي عارية ، وذلك أثناء عملية الوزن على الميزان التحليلي أما عملية وزن السائل فهي أكثر مُشَقَّة من وزن المواد الصلبة ، ويُبين الشكل ٣٠ - ٥ ب أحد الأساليب التقنية البسيطة لهذا الغرض ، حيث يُستخدَم فيها قنينة صغيرة كالمبينة في الشكل . فيعد أن يُسجَّل وزن القنينة فارغة ، تُنقل عن الميزان ، وتُستخدم قطارة eye dropper ، لتقل بضع قطرات من العينة الأصلية إلى القنينة ، وتوزن القنينة والعينة ثانية .



الشكل ٣٠ - ٥ : الأساليب التقنية الشائعة لعمليات الوزن : (أ) يظهر طريقتان لنقل فئاني الوزن : (ب) تحويل فئينة الوزن لتلائم العينات السائلة

وليس من الحكمة أن تتكرر عملية نقل العينة عن الميزان وإعادتها إليه مرات عديدة ، حتى الوصول إلى الوزن المطلوب . فمع الميزان المستمر يصبح بالإمكان أخذ مقادير من المادة قريبة من وزن العينة المطلوب . وتذكر دائماً أنه كلما زادت عدد مرات نقل العينة ، تزداد فرصة الخطأ ، خاصة عند استخدام طريقة الوزن بالفرق .

الحجم (الأساليب التقنية لقياس الحجم) (Volume (Volumetric Techniques)

تُستخدم أوعية الزجاج الحجمية لقياس الحجم . وتعطي بعض أنواع الأوعية الزجاجية قياسات حجم أكثر دقة من غيرها ، وذلك بسبب تصميمها مسبقاً لتكون أكثر دقة . فتكون دقة قياس الحجم قليلة في حالة الكؤوس beakers والموارق flasks والمجهر المدرجة graduated cylinders وتكون الدقة عالية في حالة دوارق القياس الحجمية volumetric flasks والمصاصات pipets والمساحات burets .

وتعتبر دوارق القياس الحجمية قبل الاستعمال ، بحيث تحوي الحجم الميّن عليها على درجة حرارة معينة . وتكون هذه الحجم في المدى من ١ مل حتى عدة لترات . وتستخدم هذه الدوارق لتحضير محاليل تركيزها معلوم . فمثلاً ، إذا وُضعت كمية من مادة مقدارها ١٠٠٠ جم في دورق قياس حجمي سعته ١٠٠٠ لتر ، وأضيفت بالماء ، فإن التركيز النهائي لهذا المحلول سيكون ١٠٠٠ جم / لتر (أو ١٠٠٠ جم / مل) . ويمكن التعبير عن التركيز بعدة طرق لها فوائدها ومذلولاتها في التحليل الكمي (انظر الفصل الثالث) .

تُعتبر المصاصات والمساحات حتى نعطينا حجماً معيناً من السائل محصور بين علامة مُحددة عليها إلى العلامة التي تليها أو إلى فوهتها السفلى ، ويكون نزول السائل إلى أسفل تحت تأثير الجاذبية على درجة حرارة معينة ، وتُصمّم المصاصات أيضاً بحيث تتأون (تعطي) حجماً محدداً واحداً (وتسمى ماصة قياس حجمية volumetric pipet أو الماصة الناقطة transfer pipet) أو حجماً مُتغيرة (وتسمى الماصة المدرجة graduated pipet أو ماصة القياس measuring pipet) . وعموماً فإن ماصات قياس الحجم مُتوافرة بأحجام متعددة تتراوح من ١٠٠٠ إلى ١٠٠٠٠ مل ، كذلك تتوافر ماصات بحجوم أصغر (تسمى المصاصات الميكروية micropipets) ، ولكن تصميمها يختلف عن تصميم المصاصات الكبيرة .

والغرض الرئيسي من المساحة هو مُناوئة أجزاء حجمية متتابعة fractional volumes من محلول تركيزه معلوم أو مُناوئة حجم معين (دفعة واحدة) من محلول تركيزه معلوم ، وذلك لتفاعل مع كميات مكافئة من مُتفاعل آخر ، وتُدرج

السحاحات بسعات تتراوح من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مل ، وتُغَيَّر نوعية التدرّيج تبعاً لحجم السحاحة ، فمثلاً ، تُقَرَأ السحاحة الميكروثية التي سعتها ٥٠٠٠ مل حتى ± 0.02 مل ، أما السحاحة التي سعتها ١٠٠٠ مل ، فإنها تُقَرَأ فقط حتى ± 0.2 مل . وتُغَيَّر أواني الزجاج القياسية الحجمية دائماً بالماء (إلا إذا ذكر عليها خلاف ذلك) ، والمحاليل المائية المخففة ، وعند درجة حرارة معيَّنة (عادة على ٢٠°م) .

ويتوافر أيضاً أدوات قياس حجمية أخرى متعددة ، فيمكن استخدام المحاقن syringes لقياس الحجم الميكروثية (تقل سعتها إلى ١٠ ر ، ميكرو لتر) والحجوم الماكروثية ، وتناول هذه المحاقن الغازات أو السوائل أو المحاليل ، وتتوافر أنواع متعددة منها ، ويعمل الجُفْص بحيث يُدْفَع المحلول من الخزان بواسطة إبرة المكبس ويُقَرَأ الحجم المُتَوَلَّى على تدرّيج يُسَجَّل عدد دورات المكبس ، وتتوافر المحاقن بأنواع مايكروثية وماكروثية ، وتتوافر أيضاً السحاحات الأوتوماتيكية بأشكال متعددة ، وأهم جزء في هذه الأدوات هو المحرك motor الذي يعمل على دفع المكبس بسرعة معلومة بالضغط ومن الممكن استعادتها . وحيث أن السحاحات أدوات أساسية جداً في عمليات التحليل الكمي ، فليس من المدهش أن يُصَرَّف جزء لا بأس به من المهمة لتطوير كل من : تصميمها ، وتعديلها ، ومدى صحة قياسها ، وسهولة استعمالها ، واستخداماتها المتنوعة في التطبيقات المختلفة على التفاعلات الكيميائية المعتادة والخاصة .

العمليات المخبرية الشائعة Common Laboratory Operations

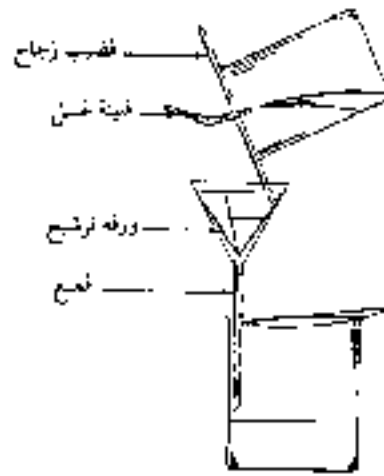
تتضمن الطريقة الكاملة للتحليل الكمي عدة عمليات وأسابيب تقنية منقّصة يُجَاوِز كثير منها مراراً ، وبالتالي فتعد عمليات شائعة في المختبر ، ويتوقف غالباً النجاح في المختبر على مقدرة الشخص ، على إجراء هذه الخطوات بكفاءة وعناية . وتُنشئ المهارات الضرورية في المختبر بالمران ، ويتطلّب الإسراع بالوصول إلى هذا المستوى من المهارة ، القيام بالعمليات والأساليب التقنية المختلفة بالشكل الصحيح من البداية ، ولقد خُصِّصَ الجزء المتبقي من هذا السند لشرح العمليات المخبرية الشائعة والأجهزة المستخدمة في التحليل الكمي .

الترشيح Filtering

إن الهدف من الترشيح ، هو فصل الحالة الصلبة من المحلول المتصلة به (المحلول الأم mother liquor) . ويتوقف اختيار الطريقة المناسبة للترشيح على حجم دقائق المادة المرشّحة ، والفعالية الكيميائية للدقائق هذه ، وعلى الغرض من الترشيح (فيما إذا كان كيمياً أم لا) . وأكثر طرق الترشيح شيوعاً ، هي عملية جمع المادة الصلبة على ورق الترشيح . هذا ومن الممكن أيضاً أن تُجمع على صفائح من الزجاج المسامي fritted glass plates أو من الإسبست أو قطع من ورق الترشيح المعجنّ filter pulp mats أو من الأغشية .

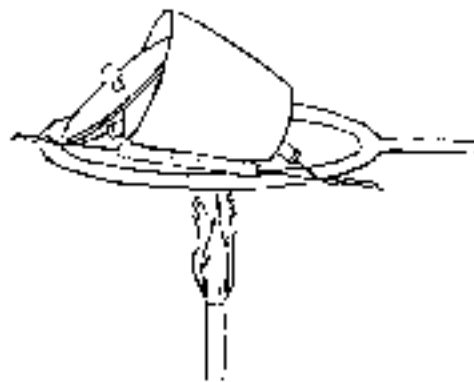
ويتوافر ورق الترشيح بمساميات porosity مختلفة ، وتُختار الورقة تبعاً لحجم الدقائق التي سترشّح عليها . ومن حسن الحظ ، فإن الشركات الصانعة قادرة على تحضير ورق الترشيح بخواص يمكن الاستعانة ، ونوصيات هذه الشركات الخاصة بمجالات استخدام أوراق الترشيح هذه ، تُعدّ موثوقة .

ويُوضَّح الشكل ٣٠ - ٦ كيفية نقل المحلول والمادة الراسية إلى الأدوات المعدة للترشيح من خلال ورقة الترشيح



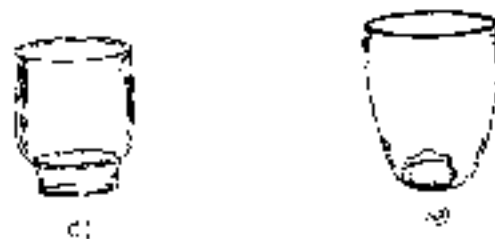
الشكل ٣٠ - ٦ : طريقة نقل المحلول والراسب إلى الأدوات المعدة للترشيح

وإذا كان وزن الراسب المرشح مطلوب (في طرق التحليل بالترسيب الوزني) ، فيجب التخلص من وزن ورقة الترشيح . ويستخدم لهذا الغرض ورقة ترشيح بلا رماد ashless filter paper ، وهذا يعني أنه عند حرق ورقة الترشيح هذه لن ينقى أي آثار منها يمكن اكتشافها بواسطة الميزان التحليلي والطريقة المعتادة هنا أن تُطوى بعناية ورقة الترشيح الرطبة التي تحوي المادة الراسبة (بعد اكتمال عملية الترشيح) وتوضع في بوتقة crucible كانت قد سُخِّنت وبردت حتى وصل وزنها إلى قيمة محددة . وفي أغلب الأحيان تستخدم بوتقة الخزف porcelain crucible ، (هناك أنواع أخرى من البوتقات تصنع من السيليكا أو البلاتين) . ويتم التجفيف مبدئياً على درجة حرارة منخفضة ($< 100^\circ \text{C}$) حتى تجف ورقة الترشيح ، ثم تُرفع درجة الحرارة حتى تنفحم هذه البوتقة . وتُعرض ورقة الترشيح بعد ذلك لدرجة حرارة أعلى ، نعمل على حرق ما تبقى من الكربون حرقاً تاماً ، بحيث لا يبقى في البوتقة إلا الراسب فقط . ويمكن اتمام عملية الحرق بكاملها باستخدام المواقد (نوع بنسن Bunsen أو نوع ميكر Meeker) أو الافران الالافعة muffle furnaces . وسنُحدِّد طريقة الحرق التي نختار ، بدرجات الحرارة التي يمكن للراسب أن يتعرض لها دون تحلل . ويُوضَّح الشكل ٣٠ - ٧ عملية تفحيم ورقة ترشيح على موقد ميكر .



الشكل ٣٠ - ٧ : تفحيم الراسب المرشح في بوتقة خزف على موقد ميكر.

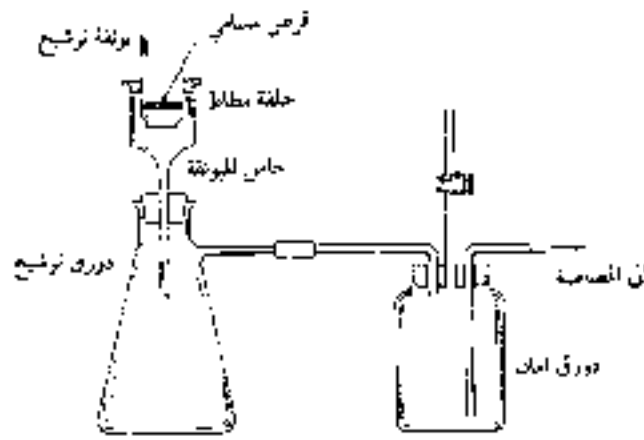
ومن الجدير بالذكر أنه لا يمكن استخدام ورقة الترشيح دائماً . فربما مثلاً ، يتفاعل الراسب ببطء مع السليولوز أو لا يظل تركيب الراسب مستقراً على درجة الحرارة الضرورية لتفحم ورقة الترشيح ، ويستخدم في مثل هذه الحالات بوتقات ترشيح كالمبينة في الشكل ٣٠ - ٨ ، ففي البوتقة المبينة في الشكل ٣٠ - ٨ يكون قرص الترشيح من الزجاج المسامي porous glass frit ويكون القرص في البوتقة المبينة في الشكل ٣٠ - ٥٨ (ندعى بوتقة جوش Gooch crucible) مثقب perforated بثقوب كبيرة تغطيها قطعة من الاسبت أو أي مادة مرشحة أخرى . ويمكن لكلا النوعين أن يصلا إلى وزن ثابت ، مع أن الوصول للوزن الثابت أصعب في حالة بوتقة جوش . وهذه أحد الأسباب التي تحدّد عدم استخدام بوتقة جوش بكثرة في طرق التحليل الكمية الحديثة (انظر الفصل السابع) .



الشكل ٣٠ - ٨ : بوتقات ترشيح : (أ) بوتقة قرص الزجاج المسامي ؛ (ب) بوتقة قرص الخزف المثقب ، بوتقة جوش .

ولقد طُوّر في السنوات الحديثة نوع من الأغشية المرشحة الاصطناعية synthetic membrane filters . ولكن تطبيقاتها الأساسية لم تكن في مجال طرق القياس الوزنية بل استخدمت كأدوات ترشيح في عمليات الفصل . فمثلاً يمكن بواسطة هذه الأغشية ترشيح الغاز في الهواء والبروتينات ذات الوزن الجزيئي الكبير أو أي جزيئات كبيرة أخرى . وتمتاز هذه الأغشية بتمائل ملحوظ في مساميتها وتعمل كمصافي screens ذات مسامية ميكروية تحوي ملايين المسامات في كل سم^٢ من مساحة السطح . وعلاوة على ذلك فإن الشركات الصانعة تستطيع إنتاج أغشية اصطناعية بمسامات ذات أحجام متعددة ، كذلك فإن هذه الشركات قادرة أيضاً على ضمان أن جميع هذه المسامات لها أحجام متساوية بالضبط . فمثلاً ، يتوفر بسهولة غشاء بمسامات قطر الواحدة منها ٢.٥ ميكرومتر بقيمة تفاوت مسموحة tolerance مقدارها ± 0.3 ميكرومتر .

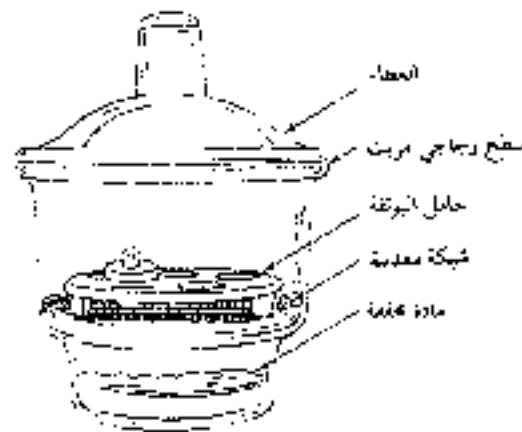
وعالماً ما تكون عملية الترشيح تحت تأثير قوة الجاذبية (الشكل ٣٠ - ٦) ، عملية بطيئة . ومن الممكن أن يُسحب السائل من ورقة الترشيح بالمصّ suction وذلك لإسراع عملية الترشيح . ومن أكثر مصادر المصّ شيوعاً هو الذي يستخدم فيه مضخة الماء water aspirator . ويبين الشكل ٣٠ - ٩ تركيباً للجهاز الذي يُستخدم مثل هذا الترشيح . ويمكن استخدام مضخة تفريغ vacuum pump كمصدر للمصّ في حالات الترشيح الصعبة .



الشكل ٣٠ - ٩ : الترشيع بالمصن

التجفيف Drying

يوفر المجفف desiccator جواً خالياً من بخار الماء لتخزين العينة لعترات طويلة . وغالباً ما يلزم تخزين العينة أثناء تبريدها قبل الوزن ، ويُصنع المجفف عادة من الزجاج أو الألومنيوم ، ويكون فيه حيزاً عازلاً بمادة مجففة desiccant ، ومن الممكن أن يكون مزوداً بمنفذ outlet لتفريغ الهواء منه . والمادة المجففة هي عبارة عن مركب له قابلية عالية وسعة كبيرة لامتصاص الماء ، وهو بذلك يحافظ على جو المجفف جافاً ، ومن الواضح أن الإكثار من فتح المجفف سيؤدي إلى دخول بخار الماء إلى جوّه الداخلي ، ولذلك يجب أن يكون بمقدور المادة المجففة أخذ الماء بسرعة ، كذلك يجب أن تكون قابليتها على امتصاص الماء أكثر من قابلية العينة المخزونة به ، وبين الشكل ٣٠ - ١٠ نموذجاً لمجفف بجوي بداخله عينة محفوظة داخل بوتقة .



الشكل ٣٠ - ١٠ : المجفف

ولقد أُدرج في الجدول ٣٠ - ١ عدد من المواد المجففة الشائعة مرتبة حسب قدرتها على امتصاص الماء . ونظراً لفعالية بعض هذه المواد الكيميائية ، فيجب أن لا تستخدم في المجففات المصنوعة من الألومنيوم .

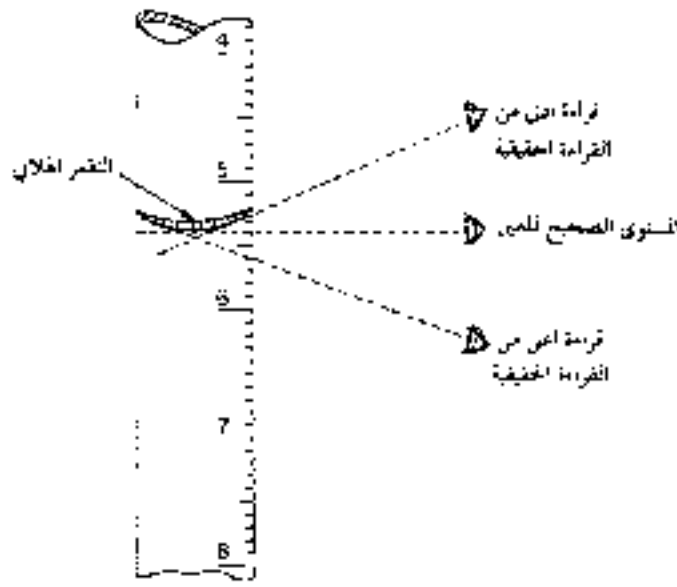
هذا ، ويجب التَّنَرُّب على الحليطة عند وضع العينات الساخنة في المجفف ، فإذا وُضع جسم ساخن جداً (عينة في قنينة مفتوحة أو بوتقة مثلاً) في المجفف وأُقبل الغطاء بإحكام ، فإن ذلك سيؤدي إلى تكوين جزء من الفراغ حينها يبرد هذا الجسم ، ومن ثم ، فعند فتح المجفف سيدخل إليه الهواء فجأة وبسرعة مؤدياً إلى اندفاع العينة خارج الوعاء الموضوعة فيه . وعموماً فيجب أن يُسَمَح للجسم الساخن بأن يبرد في الهواء لمدة حوالي ٣٠ - ٦٠ ثانية قبل وضعه داخل المجفف .

الجدول ٣٠ - ١ : قائمة ببعض المجففات الشائعة

المادة	الصيغة الكيميائية	المتبقي من الماء (حجم / لتر هواء) بعد التجفيف على ٢٥° م
كلوريد كالسيوم (حبيبي)	CaCl_2	٠.١٤ - ٠.٢٥
أكسيد كالسيوم	CaO	٠.٢
هيدروكسيد صوديوم (مصهور)	NaOH	٠.١٦
أكسيد مغنيسيوم	MgO	٠.٠٠٨
كبريتات كالسيوم (لا مائي)	CaSO_4	٠.٠٠٥
حامض كبريتيك مركز	H_2SO_4 (٩٥ - ١٠٠ /)	٠.٣ - ٠.٠٠٣
جلي السيليكا	$(\text{SiO}_2)_x$	(٠.٠٠١)
بيركلورات مغنيسيوم	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	٠.٠٠٠٥
خامس أكسيد فوسفور	P_2O_5	٠.٠٠٠٠٢٥ >

قياس الحجم Measuring Volume

يتطلب استخدام أوعية الزجاج القياسية للحجمية ، المقدرة على ملاءمة مستوى سطح السائل مع التدرج المقابل له المبين على الوعاء الزجاجي ، فيجب أن يُقرأ التدرج المحاذي لقاع (أسفل نقطة من سطح المحلول) التقرُّر الهلالي meniscus بقدر الامكان . ويُضَعَب ذلك فقط عندما يكون المحلول ملوِّباً بلون غامق ، وغالباً ما تمسك قطعة بيضاء من الورق أو من الورق النقي خلف التقرُّر الهلالي لتساعد على رؤيته . كذلك يجب أن يكون مستوى النظر منطبقاً على مستوى التقرُّر الهلالي ، وبين الشكل ٣٠ - ١١ الطريقة العامة لقراءة التقرُّر الهلالي لسطح السائل .



الشكل ٣٠ - ١١ : الأسلوب الصحيح لقراءة التقعر الهلالي .

دوائر القياس الحجمية Volumetric Flasks

تُستخدم هذه الدوائر لتحضير محاليل معلومة التركيز ، وهكذا فمن الضروري أن يُنقل وزن معلوم من المذاب إلى الدورق دون خسارة أيًا من هذا الوزن ، ويمكن استخدام اسطوانة لهذا الغرض : في الأول ، تُنقل العينة إلى الدورق مباشرة ، عن طريق قمع المساحيق powder funnel (قمع مزود بعنق قصير جداً وعريض) ثم يضاف المذيب ويحرك المحلول بحرص حركة دورانية حتى تنوب المادة الصلبة . ومن ثم يُضاف مزيد من المذيب حتى يصل إلى العلامة الميَّنة على دورق القياس الحجمي ، ويراعى أن يُضاف آخر بضع منلترات بعناية فائقة .

وكبدل هذا الأسلوب ، فإن عينة المذاب الموزونة تُنقل إلى كأس ، ثم تُذاب في المذيب ، ويُنقل المحلول كلياً بعناية إلى دورق القياس الحجمي ، ثم يُضاف المزيد من المذيب لاستكمال التخفيف إلى الحجم المطلوب .

وتتطلب كلتا الطريقتين أن يذوب المذاب كلياً قبل عملية التخفيف النهائية ، وعند اكتمال التخفيف بوضع القطاء على الدورق وتؤكد عملية المزج التامة بوضع الإبهام على القطاء ثم تنكيس الدورق إلى الأسفل والأعلى خمس مرات على الأقل

ويجب أن تُفحص الطريقة التي ستستخدم للـ وتفريغ الماصات الفارغة ، عملية نقل تامة وكَمِيَّة للمحلول أو المذيب ، بحيث تكون الكمية المنقولة مساوية تماماً لتعبير هذه الماصة . ومن المعتاد أن تُغسل الماصة بمقدار قليل من محلول العينة المراد مصُّها ، وأما إذا كانت الماصة مرطبة بالماء فيلزم إجراء عدة غسلات بمحلول العينة نفسها . وهكذا فإن جدران الماصة الداخلية كلها سترطب بمحلول العينة . ويمكن أيضاً بملاحظة عملية تصريف drainage المحلول من الماصة ، القول فيها إذا كانت الماصة نظيفة أم لا . فإذا أبدى السائل قابلية لتكوين فقاعات ، فذلك يعني أن الماصة وسخة ويجب تنظيفها .

وللحصول على حجم معين من المحلول ، فإنه يُخَصُّ بالماصة إلى مستوى حوالي ٢ - ٣ سم فوق علامة التعبير ، ثم تؤخذ الماصة من المحلول ويُمسح عنقها بقطعة من منديل ورقي أو قطعة من ورق الترشيح . ويسمح للمحلول بالتصريف خارج الماصة بهدوء في حين تكون الماصة ممسكة بشكل عمودي حتى يصل قاع هلال التفعر إلى علامة تعبير الماصة .

ويجب أن تكون عملية مُناولة المقدار المقاس بالماصة سريعة وحُرَّة في حين تكون الماصة ممسكة في وضع رأسي (انظر الشكل ٣٠ - ١٢) . وعندما يصل سطح السائل إلى النهاية السفلى للماصة ، يُسمح لنهاية الماصة بلامسة أحد جدران الإناء الداخلية لفترة حوالي ٤ - ٥ ثواني . يجب أن لا يُنفخ في الماصة لتجفيفها ما لم تكون قد عُبِرت لهذا الغرض .

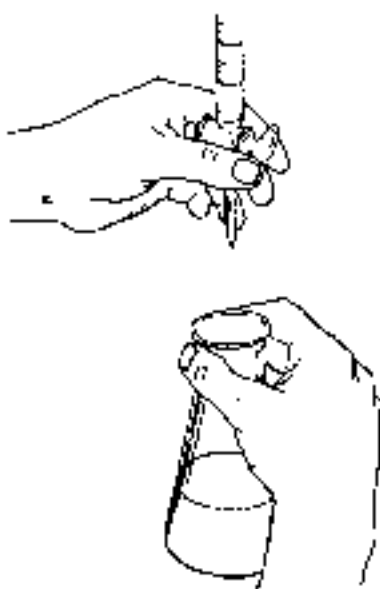


الشكل ٣٠ - ١٢ : طريقة الإمساك بالماصة في وضع رأسي

ويتم مص المحلول إما بواسطة الفم أو بواسطة ماصة كروية مطاطية suction bulb ويجب أن تُستخدم المصاصات الكروية المطاطية دائماً ، عندما يكون المحلول أكال أو ذو قابلية كبيرة للتطاير أو سام . وكفاعلة عامة ، يجب أن يكون المص دائماً باستخدام المصاصات الكروية المطاطية .

إن مقدار ما تُناوله السحاحة من محلول يُقدَّر غالباً بطريق التجربة العملية . ويُفتح المحبس stopcock عادة بطريقة تُسمح بمناولة سريعة للسائل ، وتُوقَف المناولة عندما يتبقى بضع ملمترات قبل اكتمال نقل الحجم المطلوب . ثم تُضاف هذه الكمية المتبقية ببطء وعناية ، وفي عملية المعايرة تُستخدم إحدى اليدين لتحريك وعاء المعايرة حركة دورانية بينما تستخدم اليد الأخرى للتحكم بالمحس (انظر الشكل ٣٠ - ١٣) . هذا ويجب أن تكون النهاية السفلى للسحاحة فوق سطح المحلول في وعاء المعايرة ، كذلك يمكن استخدام دورق غُسل wash bottle لشطف المادة المعايرة المتجمعة على نهاية السحاحة وإنزالها في المحلول .

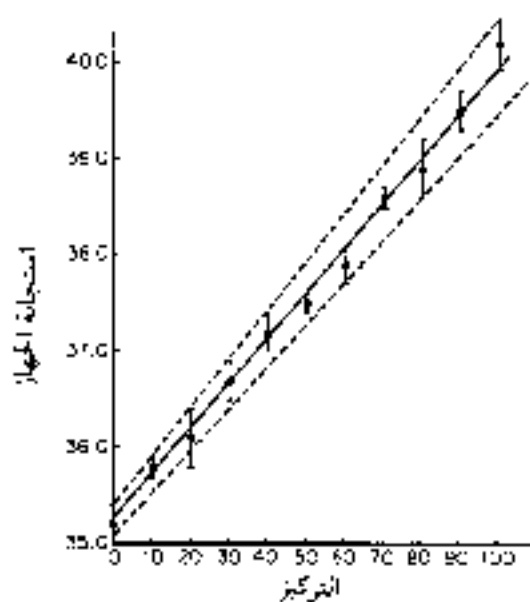
وقبل استعمال السحاحة ، يجب أن تُشطف بالمادة المعايرة ، ويجب أن تكون مثبتة في وضع رأسي . كذلك يجب أن لا تؤدي عملية تصريف المحلول إلى تخلُّف فقاعات من المادة المعايرة على جدران الزجاج الداخلية للسحاحة ، وإذا حدث ذلك فإنه يعني أن السحاحة وسخة ويجب تنظيفها قبل الاستعمال .



الشكل ٣٠ - ١٣ : الأسنوب النقي للتحكم بمحس السحاحة .

المرسومات البيانية Graphs

تُعالج نتائج التجارب العملية في الكيمياء التحليلية بنوعين شائعين من المرسومات البيانية وهما : منحنيات المعايرة Calibration curves ومنحنيات المعايرة titration curves .



الشكل ٣٠ - ١٤ : نموذج لمنحنى تعبير في التحليل الكمي

ومنحنى التعبير (المنحنى انفعالي للتحليل analytical working curve) هو في العادة علاقة بيانية تمثل استجابة الآلة بدلالة تركيز المحلول . ويوضح الشكل ٣٠ - ١٤ ، نموذجاً لهذه المنحنيات . وغالباً ما يكون الخط البياني غير مستقيم nonlinear ، وفي الوقت نفسه يمكن لهذا الخط أن يغطي مدى واسعاً من التراكيز أو من إستجابة الآلة ، وفي مثل هذه الحالات ، يمكن رسم النتائج بيانياً باستخدام لوغاريتم القيم أو حتى (- لوغاريتم) القيم ، ويظهر في الشكل ٣٠ - ١٤ نقاطاً حقيقية لتجربة عملية . فإذا كانت العلاقة بين النتائج علاقة خطية linear ، فإن هذا المستقيم يرسم بحيث يظهر أفضل توافق بين جميع النتائج . ومن المعتاد عند رسم هذا الخط ، أن يؤخذ بعين الاعتبار الخطأ المضمن لكل نقطة ، وذلك عند تعيين أفضل توافق بينها ، وطريقة المعالجة الاحصائية المُرَجَّحة التي يمكن أن تعمل يدوياً أو بطريقة سهلة باستخدام الحاسب الالكتروني computer ، تتمثل في توفيق النتائج بعضها مع بعض بطريقة « المربعات ذات النهاية الصغرى least square method » .

وتُعين قيمة تركيز المادة المجهولة بمعالجة هذه المادة بالطريقة نفسها التي عولجت بها المعايل القياسية التي استخدمت لتحضير منحنى التعبير ، وعند تعيين استجابة الآلة للمادة المجهولة يمكن قراءة تركيزها مباشرة من منحنى التعبير (الشكل ٣٠ - ١٤) .

وغالباً ما تُعطي العلاقات البيانية الخطية معلومات مفيدة أخرى حول النظام المدروس . فالعلاقة المُعدَّة لوصف الخط المبين في الشكل ٣٠ - ١٤ يمكن أن تُكتب على النحو التالي

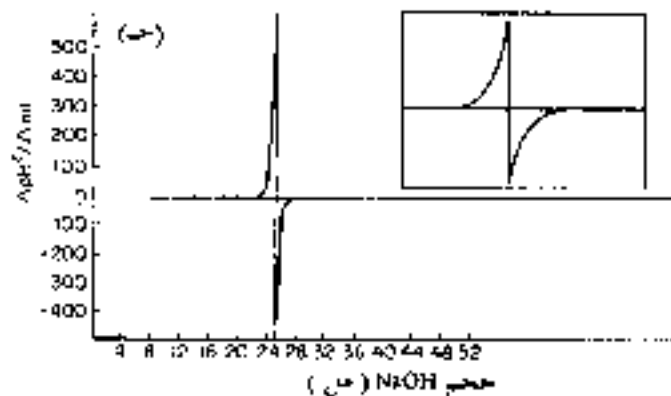
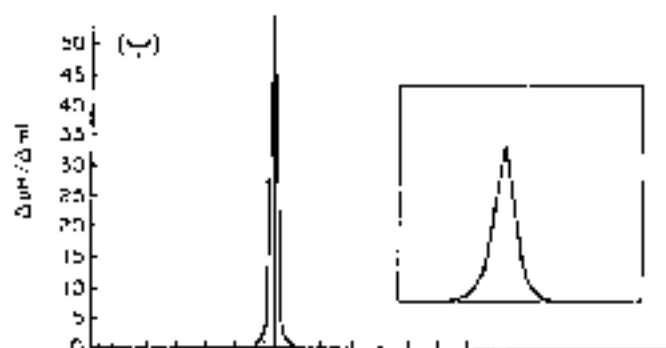
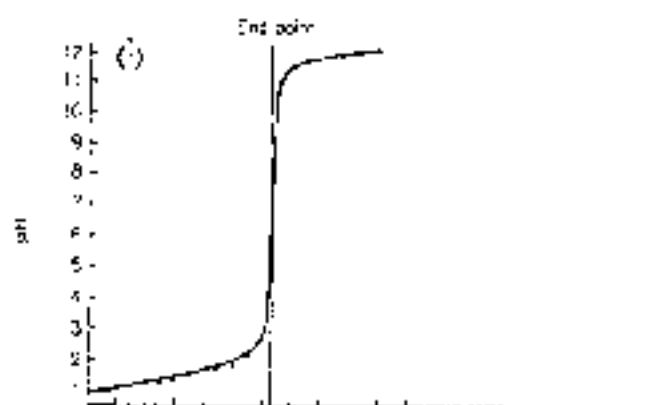
$$Xm + b = y$$

حيث b نقطة تقاطع الخط مع المحور الرأسي ، m هي ميل هذا الخط ، و x و y هما الاحداثيان الرأسي والأفقي على التوالي . والمعلومات التي يستحصل عليها من هذه المعادلة هما قيمتي كل من m و b . فمن الممكن مثلاً أن يتناسب المقدار b طردياً مع ثابت الاتزان وكذلك المقدار m ، يتناسب مع النسبة المولية للتفاعل . وبالنسبة لقيمة b فهي واضحة من الرسم البياني (انظر الشكل ٣٠ - ١٤) ولتعيين قيمة m نُسعمل المعادلة التالية

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \text{الميل} = m$$

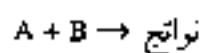
وبالنسبة لقيم x و y ، فيجب أن نقرأ من الخط البياني فضلاً عن استخدام النقاط العملية الفعلية (ليس من الضروري أن تكون النقاط العملية على الخط البياني ، انظر الشكل ٣٠ - ١٤) .

وتعد عملية رسم منحنيات المعايرة بيانياً ، طريقة شائعة في التحاليل القياسية الحجمية . ويكون عادة منحنى المعايرة (الرسم البياني الذي يربط التغير في أحد خواص المحلول مع كمية المادة المعايرة المضافة) على شكل الحرف S ، S-shaped ويُبين الشكل ٣٠ - ١٥ نموذجاً لمنحنى معايرة .



الشكل ٣٠ - ١٥ : معالجة نتائج المعايرة : (أ) منحنى المعايرة
(ب) المشتقة الأولى لمنحنى المعايرة (ح) المشتقة الثانية لمنحنى المعايرة .

هذا ، ويمكن تمثيل منحنى المعايرة للمتفاعلات الكيميائي التالي :



افترض أن B هي المادة المعاييرة ، وبذلك فسيُمَثَّل المنحنى المبين في الشكل ٣٠ - ١٥ ، العلاقة البيانية بين تغير أحد خواص المادة A كدالة لتغير تركيز المادة B . وعندما تصبح كمية المادة B المضافة مكافئة تماماً للمادة A (نقطة التكافؤ) ، فإن تغيراً في الميل سيظهر على الجزء الصاعد من المنحنى . ويُحدَّد تعيين هذه النقطة (نقطة النهاية) ضرورة في التحليل ، وذلك لأنها تُعَابِل كمية المادة B اللازمة للتفاعل مع المادة A كلياً .

ويمكن إيجاد نقطة النهاية باستخدام واحدة من طرق متعددة ، وأسرع هذه الطرق هي تحليدها بالتفريش inspection كما يرى من الشكل ٣٠ - ١٥ . ويتم الطريقة الأخرى بتعيين سرعة التغير في اخاصة المرسومة على المحور المصادي مقارنة بالزيادة الثابتة المتعاقبة من المادة المعاييرة . ثم تُرَسَم هذه القيم $\frac{dy}{dx}$ ضد حجم المادة المعاييرة المضاف ، ويُشَكِّل الرسم البياني النتائج المشتقة الأولى لنتائج (أنظر الشكل ٣٠ - ١٥ ب)

كذلك يمكن الاعتماد على المشتقة الثانية في تعيين نقطة النهاية (أنظر الشكل ٣٠ - ١٥ ج) ، ومع أن الحسابات في حالة المشتقة الثانية تستغرق وقتاً طويلاً ، إلا أنها توفر طريقة قياس لنقطة النهاية أكثر دقة من غيرها ، وذلك لأن نقطة الانعطاف inflection point ستظهر على الرسم البياني عند القيمة صفر .

ويمكن التخلص من الوقت اللازم لحساب المشتقة الأولى والثانية باستخدام دائرة كهربائية مناسبة في جهاز مُحَصِّص لهذا الغرض . فباستخدام الأجهزة المروَّدة يمثل هذه الدائرة الكهربائية يمكن أن تظهر نتائج التجربة العملية على ورقة رسم بياني أو على جهاز أوسيلوسكوب (مرسمة التذبذبات) oscilloscope ، وذلك على صورة المشتقة الأولى أو الثانية .

الأسئلة Questions

- ١ . ما الفرق بين الكتلة والوزن ؟
- ٢ . هل يقيس الميزان التحليلي الكتلة أم الوزن ؟
- ٣ . استخدم في السنوات الماضية الميزان متساوي الذراعين بشكل روتيني في مختبرات التحليل الكيميائي ، بين أوجه القصور في هذا الميزان .
- ٤ . قارن بين الميزان التحليلي متساوي الذراعين والميزان التحليلي ذو الكفة من حيث مزايا وأوجه قصور كل منهما .
- ٥ . اذكر العوامل التي تؤثر على حساسية الميزان ذو الكفة .
- ٦ . بين كيف يمكن أن يُنَجح الميزان من اكتساب الشحنة الكهربائية الساكنة ، وكيف يمكن التخلص منها إذا شُجِنَ بها الميزان ؟
- ٧ . صف طريقة مناسبة لوزن كل من عينة صلبة وسائلية وغازية بصحة قياس تصل الى ٠.١ مجم .
- ٨ . صف طريقة تعبير نوريقي قياسي حجمي سعة ٥٠ مل .
- ٩ . بين كيف يتأثر حجم ماصة سعتها ٢٥ مل إذا كانت درجة حرارة المحلول المصوص ٢٠°م .
- ١٠ . ما المقصود بورقة الترشيع عديمة الرماد ؟
- ١١ . اشرح لماذا تُسَخَّن ورقة ترشيح معينة للبلورات الكبيرة بينما يُسَخَّن نوع آخر للبلورات الصغيرة .
- ١٢ . لماذا لا يستخدم H_2SO_4 أو P_2O_5 كمواد مجففة في مجفف الألومنيوم ؟

١٣ ارسم بيانياً النتائج العملية التالية :

الكتلة (جم)	الحجم (سم ^٣)
١٥ر٠	٢ر٠
٤٠ر٠	٤ر٦
٦١ر٠	٨ر٠
٧١ر٠	٩ر٣
٨٨ر٠	١٠ر٩

أ . ما دلالة ميل الخط البياني ؟

ب . إذا قيسَت الكتلة بخطأ مقداره ± ٠.٣ جم ، والحجم بخطأ مقداره ± ٠.٣ سم^٣ فبأي كيف يؤثر مدى الخطأ هذا على كل نقطة من نقاط الخط البياني .

١٤ ارسم بيانياً النتائج العملية التالية :

درجة الحرارة (°م)	الذائبة (جم / ١٠٠ مل)
١٠	٠.٣×١٠^{-٤}
١٥	٠.٦×١٠^{-٤}
٢٠	١.٩×١٠^{-٤}
٣٠	٢.٨×١٠^{-٤}
٤٠	٥.٥×١٠^{-٤}
٥٠	٨.٦×١٠^{-٤}

تنبأ بالذائبة على كل من ٥٠ م و ٧٠ م

١٥ ارسم بيانياً النتائج العملية التالية ، مبيناً قيم pH على المحور الرأسي :

pH	حجم NaOH المضاف (مل)	pH	حجم NaOH المضاف (مل)
٢ر٨٨	٠ر٠٠	٦ر٣٥	٣٩ر٠٠
٣ر٤٨	٢ر٠٠	٨ر٧٣	٤٠ر٠٠
٣ر٩١	٥ر٠٠	١١ر٠٩	٤١ر٠٠
٤ر٢٨	١٠ر٠٠	١١ر٧٧	٤٥ر٠٠
٤ر٧٥	٢٠ر٠٠	١٢ر٠٥	٥٠ر٠٠
٥ر٢٣	٣٠ر٠٠	١٢ر٣٠	٦٠ر٠٠
٥ر٧١	٣٦ر٠٠	١٢ر٥٢	٨٠ر٠٠

أ . عيّن قيمة pH عند نقطة الانعطاف (النقطة التي تقابل أكبر ميل)

ب . عيّن قيمة pH عند منتصف المسافة للوصول إلى الشرط المين في أ

ج . أرسم بيانياً ، المشتقة الأولى والثانية للنتائج ، استخدم الخط المين في الرسم البياني كمصدر لنتائج إضافية أخرى .

التجارب

Experiments

١ . تعيير السحاحة : التدريب على استعمال الميزان

المرجع : الفصل الثالث .

مقدمة :

يوجد نوعان اساسيان من المعدات في المختبر التحليلي هما : الموازين واجهزة قياس الحجم . وغالبا ما يفترض المبتدئ أنها مضمبوطة ، وأنه يعرف كيف يستعملها . وقد صممت هذه التجربة لتعطي تدريبا على استعمال الميزان التحليلي ولتدقيق التعبير في واحد من اجهزة القياس الحجمي المستعملة في المختبر . يمكن استخدام سحاحات او ماصات .

الطريقة :

نظف السحاحة باستخدام منظف معتدل ، وفرشاة سحاحة . اشطف السحاحة جيدا بالماء ، واختبر أي قدرة عالقة بالسماح للماء بالسريان خلال السحاحة ، فإذا كانت نظيفة فسيغطي سطحها الداخلي بطبقة رقيقة مستوية . أما إذا كانت لا تزال ممتلئة فتتكون قطرات ماء تعلق بالسطح الداخلي للسحاحة عند السماح للماء بالسريان منها ، وأحيانا يكون من الضروري تنظيف السحاحة بمحلول منظف ثاني كرومات . إلا أنه يجب أخذ الحذر عند استعمال هذا المنظف ، حيث أنه يمكن أن يسبب حروقا خطيرة .

بعد تنظيف السحاحة ، وشطفها ، ملأها بالماء المقطر ، بحيث يكون سطح الماء أعلى من علامة الصفر . (تأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في طرف السحاحة) . سجل درجة حرارة الماء . ثم زن زجاجة وزن بغطاء زجاجي التي اقرب مليجرام .

اضبط سطح السائل على علامة الصفر في السحاحة . بعد ذلك ، تخلص من قطرة الماء العالقة في طرفها بلمسها بمحرك زجاجي . ثم اسمح ببطء لكمية اقل من ٥ مل من الماء بالانسياب في زجاجة الوزن ، وانتظر ٣٠ ثانية لتصريف الماء العالق بجدار السحاحة ، ثم اضبط سطح السائل ، بحيث يكون حجم الماء المأخوذ ٥٠٠ مل . المس حافة السحاحة بزجاجة الوزن ، ثم احكم الغطاء عليها وزنها . كرر هذه العملية بأخذ ٥٠٠ مل فيها بين ٥٠٠ مل الى ١٠٠٠ مل ، و ١٠٠٠ مل الى ١٥٠٠ مل و ١٥٠٠ مل الى ٢٠٠٠ مل في زجاجات وزن منفصلة . احس حجم الماء المحتوي في كل جزء (٥٠٠ مل) من النتائج (الكتل) ومن جدول الكثافة اعطى اليك من المدرس .

عين حجم ماصة ، وعينة ماء ، مقدمة اليك من المدرس .

٢ . أهمية اخذ العينات والتعامل الاحصائي مع النتائج .

المرجع : الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

المقدمة :

يعتبر الحصول على عينة نموذجية (ممثلة للصفة الكلية) جزءا هاما في أي تحليل . فاذا كانت العينة متجانسة يمكن اخذ أي جزء منها ، اما اذا كانت غير متجانسة فعندئذ يلزم اخذ عينة احصائية . هذه التجربة توضح أهمية اخذ العينات ، والتدريب على استعمال السحاحة ، والتعامل الاحصائي مع النتائج .

الطريقة :

حضر محلولاً يحتوي على ٢٠ر٠٠ مل من زيت معدني ، و١٧٠٠ مل من محلول ٠١ ص HCl ، في كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل . اغلق فوهة الكأس بإحكام بواسطة فلبنة ، ثم رج بشدة ، حتى تبدو قطرات الزيت معلقة في طبقة مائية . انقل بالماصة ٢٠ مل من المحلول الى كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل ، واصلف اليها حوالي ٢٥ مل من الماء المقطر . عابر العينة بمحلول ٠١ ص NaOH باستعمال القينولفثاين كدليل . كرر العملية سبع مرات . (يمكن استعمال مرقعة السلاطة (Salad dressing) المحتوي على حامض الاسيتيك بدلا من خليط HCl مع زيت معدني) .

١ . قارن بين النتائج ، وعلق على طريقة اخذ العينات .

٢ . احسب ما يلي للنتائج السبعة :

أ . المعدل Average

ب . الوسطي Median

ج . معدل الانحراف Average deviation

د . الانحراف المعياري Standard deviation

هـ . طبق اختبار Q

و . طبق اختبار 4d

ز . طبق قاعدة 3S

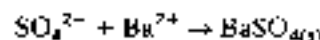
٣ . التعيين الوزني للمكبريتات

المرجع :

الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

مقدمة :

عند خلط محلول يحتوي على كبريتات مع آخر يحتوي على ايون باريوم . يتكون راسب من كبريتات الباريوم .



يستخدم هذا التفاعل للتعين الوزني للكبريتات ، وبدرجة أقل لتعدين الباريوم . غالباً ما تستعمل هذه الطريقة للكميات الماكروية من الكبريتات ، ولكن ، إذا أخذت احتياطات معينة ، فيمكن ان تستعمل لتعدين كميات ميكروية من الكبريتات كميّاً . بالإضافة الى ذلك ، يمكن ان يعين الكبريت في حالات ناكسد اخرى في عينات غير عضوية وعصوية شريطة ان يؤكسد الكبريت اولاً الى حالة التأكسد - ٦ (SO₄²⁻) .

وتعتبر هذه الطريقة الوزنية بالذات نموذجية لمعظم طرق التحليل الوزني . فهي توضح الوسائل المخيرية الأساسية التالية : (١) تكوين راسب ، (٢) اهضام ، الذي ينتج عنه تكوين بلورات يمكن ترسيحها بسهولة ، (٣) الترشيح ، (٤) وزن الأشياء الى وزن ثابت ، (٥) الحسابات المتضمنة معاملات وزنية . وتوضح كميّات النظام هذا تكوين ، وفصل ، ووزن راسب نقي محدد التركيب .

الطريقة :

تؤخذ ثلاث بواتق خزفية وجففها الى وزن ثابت على لب ميكرو (انظر الفصل الثلاثين ، الوسائل المخيرية) . تجفف عينة الكبريتات لمدة ساعة عند درجة ١٠٠ م ، وبعد التبريد توزن ثلاث عينات ، كل منها ٤٠ جم ، في ثلاثة كؤوس سعة ٤٠٠ مل ، اذب كل عينة في ١٠٠ مل من الماء المقطر و ٣ مل من HCl المركز . اخذ ثلاثة كؤوس منفصلة سعة ١٠٠ مل وضع في كل منها ٥٠ مل محلول BaCl₂ . سخن كلا من محاليل العينة ومحاليل كلوريد الباريوم الى درجة الغليان ، ثم اخفف بسرعة محلول كلوريد الباريوم الى محلول العينة وحرك لمدة دقيقة . اترك الراسب ليستقر ثم اخفف ٢-١ مل من محلول BaCl₂ للتأكد من اكتمال الترسيب . سخن كل محلول وما به من راسب لمدة ساعة بدون غليان . وبعد فترة الهضم هذه ، برد المحلول ورشح خلال ورقة ترشيح ، Whatman No 42 ashless بدون رماد . هذا ويجب مراعاة نقل كل الراسب كميّاً الى ورقة الترشيح ، استعمل محرك زجاجي مغطى طرفه بالمطاط Rubber policeman وزجاجة التفيل . اعسل الراسب بأقل كمية من الماء ، اوحى بتبين عدم وجود أيون كلوريد في الراشح (اختبر بمحلول نترات فضة مخفف) . اثن ورقة الترشيح بحناية وانقلها الى بوتقة خزفية موزونة . جفف الورقة في الفرن عند درجة ١٠٠ م ثم سخن الورقة حتى التفحم على مصباح ميكرو (لا تحرق الورقة وتستعمل غطاء البوتقة لان هذا يمنع الخفق من البوتقة) . سخن حتى ثبات الوزن ، ثم اوجد وزن كبريتات الباريوم واحسب النسبة المئوية لـ SO₃ في العينة .

٤ - التعين الوزني للكلوريد

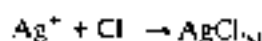
المرجع :

الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

مقدمة :

يخبر التعين الوزني للكلوريد طريقة تحليل وزني نموذجية واسعة الانتشار . ويعطى قياس الكميات حسب

التفاعل :



وتشمل الطريقة (١) تكوين راسب ، (٢) الهضم عند درجة حرارة الغرفة (٣) الترسيب ، (٤) الوزن حتى وزن ثابت . ولا تستعمل ورقة ترشيح لجمع راسب AgCl لان السيلولوز يمكن ان يعمل كعامل مختزل Ag^+ في AgCl الى معدن الفضة . كذلك ، يمكن ان يتحلل AgCl تحللاً ضوئياً كيميائياً الى :



فاذا تعرض الراسب لمرضا زائدا الى ضوء النهار ، فيكون رماديا بدلا من ابيض ، بسبب تكون معدن الفضة . وفي العادة ، لا يمكن التعرف على هذا التحول بالميزان التحليلي الا اذا كانت كمية الراسب صغيرة جدا .

الطريقة :

نسخن ثلاث بواتق ترشيح زجاجية نظيفة ، متوسطة المسامية ، في فرن عند 120°C ، ولمدة ساعة ، والى ان يثبت وزنها (قد نسخن عدة مرات) .

يجفف الكلوريد المجهول لمدة ساعة عند درجة 120°C . وبعد التبريد ، توزن ثلاث عينات (٤-٠.٦ جم تقريبا) ، وينقل كل منها الى كأس سعته ٤٠٠ مل . يضاف الى كل عينة ١٠٠-١٥٠ مل من الماء ، ومليلتر واحد من HNO_3 مركز ، وذلك لاذابة العينة . يسخن المحلول الى درجة الغليان ، ويضاف اليه ببطء محلول ٢٠ ج $AgNO_3$ ، مع تحريك المحلول الساخن . وهنا ، يجب ان يتكون راسب AgCl حلالا . يتعين الترسيب الكامل بترك الراسب حتى يستقر ، ثم اضافة كميات قليلة من محلول $AgNO_3$ الى الطبقة المائية لرائفة . فاذا لم يحدث انعكاس يكون الترسيب مكتملا . تجنب اضافة زيادة كبيرة من $AgNO_3$. دع المحلول الساخن لمدة ساعة ، ثم رشح خلال بواتق ترشيح زجاجية Sintered glass crucible باستعمال الاساليب المبينة في الاشكال ٦-٣٠ و ٩-٣٠ . يمكن استعمال محرك زجاجي احد طرفيه مغطى بمضاط ليسانعند نقل الراسب . ويجب غسل الراسب بكميات صغيرة من حامض النيتريك المخفف (محضر باضافة قطرات من الحامض المركز الى ١٠٠ مل ماء) . كذلك يجب التأكد من اكتمال الترسيب وذلك باضافة قطرة من محلول نترات الفضة الى الراشح . نسخن بواتق الترشيح الزجاجية حتى ثبات الوزن باستعمال الطريقة المبينة سابقا .

احسب %Cl في العينة .

٥ - الترسيب المتجانس للنيكل : تعيين النيكل في خام النيكل

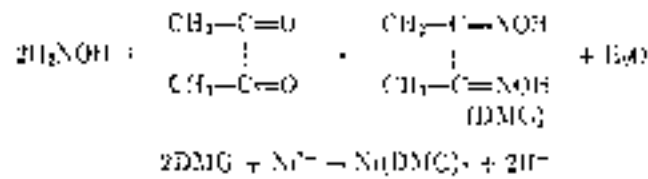
المراجع :

الفصلان الثالث والسابع والفصل الثلاثون

مقدمة :

يمكن ترسيب النيكل ترسيبا متجانسا على شكل معقد غير ذائب مع ثنائي ميثيل اجليركسيم (DMG) وذلك بان يحضر مفاعل التعقيد موضعيا من الهيدروكسيل امين وثنائي الاسيتيل . وقد نوقشت خواص DMG ومعقد النيكل معه في

الفصل السابع (انظر كذلك الفصل الخامس عشر) ولن نكرر هنا . وفي هذه الطريقة ، من الضروري ضبط قيمة pH ، ويضاف حامض الطرطريك لحجب ايونات المعادن الاخرى الشائعة في خام النيكل . ونحدث التفاعلات التالية :



الطريقة :

جفف عينة مجهولة للنيكل حتى ثبات الوزن في قرن الى درجة ١٠٠ م . زن بدقة ثلاث عينات ، كل منها حوالي ٥ر ، جم في بواتق خزفية نظيفة . اصف ٣ جم من بيروكسيدات البوتاسيوم الى كل بوتقة واخلطها جيدا . اصهر الخليط على لهب حتى يصبح مصهورا متجانسا ، برقه ، ثم ضعه في كأس سعة ٦٠٠ مل بحتوي تقريبا على ٢٠٠ مل من الماء المقطر الساخن . بعد ان تنوب العينة ازل المتبقي في البوتقة وغسلها .

اضف الى محلول العينة ٥ر جم من كل من حامض الطرطريك وهيدروكسيل امين هيدروكلوريد . اضبط pH الى حوالي ٧.٢ بمحلول هيدروكسيد امونيوم مخفف بلي ذلك اضافة ١٠ مل من محلول ثنائي الاسيتيك (١ مل ثنائي اسيتيل / ١٠٠ مل ماء) وحرك . اترك المحلول ليبرد ورشح الراسب خلال بوتقة ترشيح زجاجية متوسطة المسامية بحففة حتى ثبات الوزن (١١٠ م) ، ثم اوزن . احسب النسبة المئوية للنيكل في العينة الاصلية .

اذا اعطي المحلول على شكل محلول نيكل ، تخفف الى حجم معين ، اخذ ححا من هذا المحلول وبدأ الطريقة من عند اضافة حامض الطرطريك .

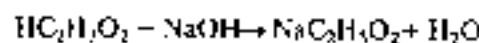
٦ - تعيين حامض الاسيتيك في الخل :

المراجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

حامض الاسيتيك حامض ضعيف حيث $Ka = 1.7 \times 10^{-5}$. ويستعمل بشكل واسع في الكيمياء الصناعية كحامض اسيتيك جليدي (له وزن نوعي = ٥٣ر ، والنسبة الوزنية لتركيبه ٩٩.٨٪) او في محاليل ذات تراكيز مختلفة . وفي صناعة الغذاء يستعمل كخل وهو محلول مخفف لحامض الاسيتيك الجليدي تمثل المعادلة الكيميائية التالية عملية المعايرة :



الطريقة :

تتطلب طريقة العمل تحضير ونقيس محلول ٠.١ ص NaOH وهذا مشروح في التجربة ٧ .

ينقل بالماصة بعناية ١٠ مل من المحل الى دورق حجمي سعة ١٠٠ مل وتخفف بالماء حتى العلامة . ثم ينقل بالماصة ٢٠ مل من المحلول الى دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل . يضاف الى الدورق حوالي ٤٠ مل من الماء ويضع قطرات من الفينولفثالين . يعاير اخليط بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي حتى الحصول على لون وردي باهت ثابت . احسب صيغة الخلل وعند جرامات $HC_2H_3O_2$ في المليلتر .

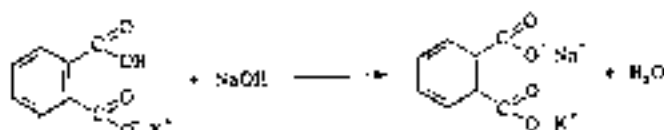
٧ - تعيين فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية

المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

هذا التحليل يمثل نموذجاً لمعايرات الاحماض والقواعد . يُحضّر معاير هيدروكسيد الصوديوم ، ثم يُقَيَسُ ويستعمل لتعيين محتوى KHP (فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية) لعينة متجانسة (العينة المجهولة هي خلط من KHP ومادة خاملة) . والفاعل الذي يحدث أثناء المعايرة هو :



تحضير المعاير :

سخن لتراً من الماء المقطر في وعاء مناسب لدرجة الغليان لمدة ٢-٣ دقائق . ضع غطاء على الوعاء واتركه ليبرد الى درجة حرارة الغرفة . احضر ٦٠.٥٠ مل من محلول ٥٠٪ NaOH من المدرس (اعد الغطاء على زجاجة المحلول المركز في حالة عدم الاستعمال) وانتقل المحلول الى زجاجة بلاستيك نظيفة . اصف اليه لتراً من الماء المقطر واخلطه جيداً واترك الزجاجة مغطاة . وتعتبر عمليات الغليان وتغطية اوعية هيدروكسيد الصوديوم ضرورية لاستبعاد ثاني اكسيد الكربون .

التقييس :

جفف KHP قياسية اولية عند درجة ١١٠م في زجاجة وزن او احصل عنى KHP مجفف من المدرس . زن بعناية زجاجة الوزن ومحتوياتها ، ثم انقل عينة KHP (٣.٠-٤.٥ جم) الى كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل واعد وزن زجاجة الوزن واوجد وزن KHP بالفرق . هذا وبحب وزن ثلاث عينات . بعد ذلك اذب العينة في ٤٠-٥٠ مل من الماء واضف ثلاث قطرات من دليل الفينولفثالين وعماير حتى اللون الوردي الباهت بمحلول هيدروكسيد الصوديوم . اعد المعايرة لكل عينة واحسب صيغة محلول NaOH .

معايرة المجهول :

تُجرى معايرة المجهول بنفس الطريقة مثل التقييس . جفف العينة في زجاجة وزن عند درجة ١١٠م وبرد في مجفف Desiccator قبل الوزن . قد يكون وزن عينة ٥.٠-٩.٠ جم مناسباً ، ولكن ، حيث انه مرغوب لفرض افضل صحة

قياس ان تقع المعايرة في مدى ١٧-٢٤ مل لذا توزن عينة واحدة للحصول على نتيجة معايرة تقريبية ومن هذا يمكن التنبؤ بمدى التورن المطلوب للحصول على المعايرة في جدول ١٧-٢٤ من .
احسب النسبة المثوية لمادة KHP في العينة .

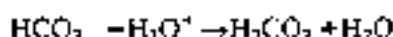
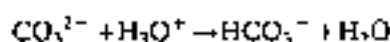
٨ - تعيين رماد الصودا

المرجع :

انفصالان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

ايون الكربونات قاعدة ضعيفة ثنائية المجموعة الوظيفية ، ويتم تعيينها بسهولة بحامض قوي . ويمكن اجراء المعايرة بسهولة حتى تكوين HCO_3^- أو حتى تكوين H_2CO_3



وتكون نقطة النهاية اكثر وضوحا ، اذا اجريت المعايرة حتى تكوين H_2CO_3 . ولذلك تكون صحة القياس للتحليل اعلى . وحيث ان H_2CO_3 يذوب بسهولة في الماء فإن يمكن تحسین نقطة النهاية اكثر بتسخين المحلول عندها ، وهذا يؤدي الى طرد CO_2 .

وتعتبر معايرة رماد الصودا (Na_2CO_3) معايرة صناعية هامة . ومن الطرق ذات العلاقة المباشرة بهذه الطريقة تعيين مخاليط $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ومخاليط $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ وكذلك ، يمكن تعيين محتوى CO_2 ، HCO_3^- في الدم بالمعايرة .

الطريقة :

تتضمن الطريقة تحضير محلول ١٠ ص HCl ، وتقيسه ، وتعيين المجهول . ويستخدم دليل الميثيل الاحمر لهذه المعايرات* .

تعيين HCl المعاير :

يخفف مقدار ٩ مل تقريبا من حامض HCl المركز الى لتر بالماء المقطر . ويجب ان يخزن المحلول الحامضي في زجاجة بلاستيكية نظيفة ويحفظ المحلول جيدا (بالترج) قبل استعماله .

* يمكن استعمال الميثيل البرتقالي (اصفر الى برتقالي) ، أو البروموكريزول الاسمر (أزرق الى أخضر) ، أو دليل مختلط من : ميثيل البرتقالي والنصف الزرقاء (اصفر الى برتقالي الى ارجواني) ، وتعتمد عملية التسخير اذا استخدم اي من هذه الالوان

تفيس HCl المعاير :

يجفف مادة Na_2CO_3 القياسية الأولية لمدة ساعتين عند درجة 110°C في زجاجة وزن نظيفة . وبعد التبريد اوزن ، على الأقل ، ثلاث عينات ($0.9-1.1$ جرام) في دوارق مخروطية . اذب عينة كربونات الصوديوم في ما يقارب $25-40$ مل من الماء المقطر ، واضف 5.3 قطرات من دليل الميثيل الاحمر ، وعابر بمحلول HCl حتى يبدأ لون الدليل في التغير من الاصفر الى الاحمر . ثم سخن المحلول حتى الغليان (اغلى لمدة دقيقة) وبرد قبل البدء في اضافة المزيد من معاير HCl حتى النوصول الى نقطة نهاية الميثيل الاحمر . واذا بهت لون الدليل اضف المزيد منه .

معايرة المجهول :

تجفف عينة المجهول عند درجة 110°C لمدة ساعتين وتبرد ، ثم يوزن منها 3 عينات في الدوارق المخروطية بعناية . وبعد ذلك ، فان باقى الطريقة تتبع نفس خطوات عملية التفيس . الا انه يجب ان تؤخذ كميات عينات المجهول بحيث نحصل على نقطة نهاية عند $15-23$ مل . دون $\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ في العينة .

٩ - تعيين كمية الملح الكلية

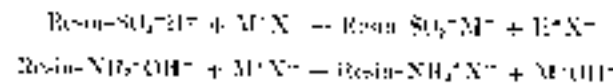
المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والعصل الثلاثون .

مقدمة :

من المهم معرفة كمية الاملاح (المواد الابوتية) الموجودة في العديد من المنتجات الصناعية . والطريقة البسيطة المباشرة والدقيقة لهذا النوع من التحليل هي بتحويل الاملاح الى حوامض (اوقواعد) ، ثم معاير هذه الاحماض (او القواعد) بمحلول قاعدة او حامض قياسي .

ولبتم هذا التحويل نمرر العينة خلال عمود لراتينج كاتيون حامضي قوي او راتينج انيون قاعدي قوي :



يجمع الفيض الخارج من العمود ومعاير .

ويجب ملاحظة ان الراتينج عديم الذوبان في الماء ، والتبادل محدد متكافئ تبعاً للشحنة كما ان التبادل منعكس . ولما كان راتينج المبدل الكاتيوني على شكل H^+ اكثر ثباتا فانه النوع الاكثر استعمالا من راتينج المبدل الانيني على شكل OH

وتستعمل هذه الطريقة بشكل واسع في الصناعة الصيدلانية لمعايرة الادوية التي تستعمل كاصلاح . ومن الامثلة النمذجية املاح رباعي الكيل الامونيوم tetraalkyl ammonium salts ، وهيدروكلوريدات الامين amine hydrochlorides وكبريتات الامين amine sulfates وبيركلورات الامين amine perchlorates .

الطريقة :

يلزم محلول قياسي ٠.١ ص NaOH هذه الطريقة . فاذا تم تقييس محلول NaOH للتجربة السابقة يجب إعادة التأكد من تركيزه (انظر التجربة الخامسة) .

يحضر عمود راتينج مبذل ابسوي بعمل ملط رقيق القوام من الراتينج في الماء ونقله الى عمود زجاجي . ويجب الا يسمح للعمود الراتينج بالجفاف ابدا . يمرر حوالي ٥٠ مل من الماء المقطر خلال العمود لنفسه وحتى يستقر الراتينج . بعد ذلك ، يضاف ٢٠ مل من محلول المجهول (احصل على محلول المجهول من المدرس في دورق محدود السعة ١٠٠ مل) خلال قمع ويسمح له بالمرور عبر العمود بمعدل تدفق ١ مل / دقيقة . يجمع القمص الخارج في كأس مخروطي او كأس عادي . وتعمل بضعة مليترت من الماء المقطر لغسل القمع عندما تكون العينة كلها في العمود . ثم تضاف كمية اضافية (٧٥-١٠٠ مل) من الماء عبر العمود . تعابر العينة التي جمعت ومعها محلول الغسيل ٧٥-١٠٠ مل بمحلول NaOH قياسي باستعمال دليل العيتولفثالين) حسب عدد ملي مولات / مل من محلول المجهول .

١٠ - تعيين الامونيا بطريقة كبندان

المرجع :

الفصول الثالث والثامن والثالث عشر والثلاثون .

مقدمة :

نستعمل طريقة كبندان لتعيين النيتروجين بشكل واسع في مخبرات الابحاث والصناعة والبيولوجيا والغذاء . وتتضمن الطريقة تحويل النيتروجين في العينة المحتوية على نيتروجين الى NH_3 يقطبها مع H_2SO_4 . وبعد التبريد يحول المحلول الى قاعدي باضافة NaOH ويطهر NH_3 بخاريا في محلول يجمعه (انظر الفصل الثامن) . يكمل التحليل بمعايرة حامض مع قاعدة . وبطريقة اخرى يمكن تعيين NH_3 بطريقة القصب الانتقائي للايون (انظر الفصل الثالث عشر) . في الطريقة المقدمة هنا حذف خطوة الاكسدة لأن العينة مقدمة كملح من املاح الامونيوم ، فاذا قدمت عينات نيتروجين فسيزودك المدرس بتفاصيل التأكسد .

الطريقة :

يلزم محاليل ٠.١ ص NaOH و ٠.١ ص HCl . وقد اعطيت طرق تحضير هذه المحاليل في التجارب ٧ و ٨ .

يقدم اليك محلول مجهول ملح من املاح الامونيوم في دورق محدود السعة ١٠٠ مل . يخفف هذا المحلول حتى العلامة بالماء ويؤخذ منه بالماصة بعناية ٢٠ مل في دورق تقطير في الجهاز المبين في الشكل (٨-٩) . ينقل ٥٠ مل من محلول HCl قياسي الى دورق الجمع . ثم يضاف بعناية الى الدورق ١٢٥ مل من الماء و ٢٥ مل من محلول ١٠٪ NaOH . ويجب مراعاة ان جميع توصيلات الجهاز تغلق باحكام . يشغل المكثف ، ويسخن المحلول ، ويجري التقطير لمدة تقرب من ٣٠ دقيقة او حتى تنتقل الامونيا . انزع دورق الجمع من جهاز التقطير واقف الجهاز وسريان الماء في

المكثف ، وافصل المكثف . اغسل داخل المكثف بعض مليترات من الماء لينسكب في دورق الجمع . اخفف بضع قطرات من دليل انبيل الاحمر وعابر المتبقي من الحامض مع محلول NaOH قياسي . احسب عدد مليجرامات NH_3 في المليتري دورق ١٠٠ مل بمقدود السعة .

١١ - المعايرة اللامائية لأمين في حامض أسيتيك جليدي

المراجع : الفصول الثالث والثامن والتاسع والثلاثون

مقدمة :

تستخدم غالباً معايرة الأمينات في مذيبات لامائية كطريقة ضبط في انصناعات الكيمياء العضوية ، وفي تعيين نقاوة كثير من المنتجات الصيدلانية ، فيمكن مثلاً تعيين الأمينات في البنزول الخام والمنتجات البترولية . وهذه التحاليل أهمية كبرى ، حيث أن كمية الأمين الموجودة ستؤثر بشكل بالغ على عملية تحويل البنزول الخام إلى منتجات نافعة للاستعمال . ومن بعض المستحضرات الصيدلانية التي تُعائير غالباً بهذه الطريقة : أشباه القلويدات $alkaloids$ ، سلفوناميدات ، مضادات الهستامين $antihistamines$ ، المواد المخدرة $narcotics$ ، الأحماض الامينية .

كذلك ، فإن معايرة الأحماض العضوية اللامائية - تعد اسنوياً تقنياً عاماً ومفيداً للتحليل . وفي هذه التجربة ، سيُعائير أمين شائع الاستعمال مع حامض قوي كمادة معايرة في حامض أسيتيك جليدي وعموماً ، فإن المعايرات اللامائية تتأثر بدخول أي آثار من الماء وثاني أكسيد الكربون إلى حيز المعايرة ولذلك ، فيجب أن تكون الأساليب المخبرية المستخدمة في هذه التجربة على قدر من الكفاءة بحيث تمنع حدوث مثل هذه الأخطاء . ويجب أن تُجرى التجربة تحت غطاء من البترولين بقدر الامكان .

الطريقة :

تُقَيَسُ المادة المعايرة وتُعائير العينة المجهولة بالطريقة نفسها . ويستخدم ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان $tris(hydroxymethyl) aminomethane$ (وزنه الجزيئي ١٢١.١٦) كمادة قياسية أولية لتقييس المادة المعايرة .

زن بالضغط ثلاث عينات من الأمين المجهول (١٤.٠ - ١٩.٠ رجم) . أذّب إحدى العينات الثلاث في ٣٠ مل حامض أسيتيك جليدي مستخدماً كأساً ذو جدار طويل سعته ١٨٠ مل ، ثم اخفف ٢-٣ قطرات من دليل النفسيحي البلوري $Crystal\ Violet$ (٠.١٪ في حامض أسيتيك) . عابر المحلول بعد ذلك إما مع ٠.١ ص $HClO_4$ في $HC_2H_3O_2$ ، أو مع ٠.١ ص حامض ٤.٢- ثنائي نيترو بنزين سلفونيك في $HC_2H_3O_2$ حتى تحصل على اللون الازرق الصافي . احسب النسبة المئوية للأمين في العينة على الصورة NH_3 .

من الممكن أن يكون كل من حامض بيركلوريك في المذيبات العضوية وبيركلورات الأمين خطيرة إذا لم يتم تناولها بالطريقة المناسبة . ويجب أن لا يُسمح بتحليلها بالجفاف . كذلك ، يجب التخلص من العينة المعايرة حال انتهاء المعايرة وذلك طبقاً لتعليمات مشرف المختبر .

١٢ - تعيين الزرنيخ بمعابرته مع اليود

المراجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون .

مقدمة :

يُستخدم اليود على مجال واسع كمادة معايرة في التحاليل غير العضوية والعضوية . وتُوضَّح هذه التجربة نموذجاً لإحدى طرق المعايرة باليود ، وتُستخدم هذه الطريقة أيضاً لتقيس اليود الذي سيستعمل بعد ذلك في تطبيقات أخرى .
الطريقة :

تحضير محلول ٥ر٠ ص من اليود : أذب ٢٠ جم من KI في ٥٠ مل ماء . ثم أضف بعناية حوالي ١٢ر٨ جم من I₂ وحركه حتى تذوب جميعها . خفّف المخلوط إلى لتر واحد ، واحتزنه في وعاء من الزجاج في مكان بارد معتم .

تقيس محلول اليود : زن بالضغط ثلاث عينات من As₂O₃ (تفاوتة معروفة) : بحيث يكون وزن كل منها حوالي ٠ر١ جم واستخدم لهذا الغرض كؤوساً سعة كل منها ٤٠٠ مل . وأضف إلى كل كأس ٥٠ مل من محلول ٢٪ NaOH برّد ، ثم أضف بحرص ١٠ مل من محلول ٢٠٪ H₂SO₄ . برّد ثانية ، وأضف ببطء NaHCO₃ (سيظهر المحلول فوراً) حتى تصبح كميته فائضة . خفّف إلى حوالي ١٥٠ - ٢٠٠ مل ، وأضف ٢ مل من محلول دليل النشا ، ثم عبّر هذا المحلول مع محلول اليود المعابر حتى بداية ظهور اللون الأزرق .

وتحضر محلول دليل النشا ، بإضافة عدة مللترات من الماء إلى ١٠ر٠ جم من النشا حتى يصبح على شكل عجينة ، ثم تُصبّ هذه العجينة في ١٠٠ مل ماء يغلي ، مع ملاحظة التحريك المستمر أثناء إضافة العجينة . اترك المحلول يغلي لمدة دقيقة ، برّده ، وأضف ٣-٢ جم من KI . يجب أن يُحفظ محلول دليل النشا في قنينة من الزجاج بغطاء .

تعيين الزرنيخ في المادة المجهولة : زن بعناية ثلاث عينات من المادة المجهولة ، (كل منها وزنه حوالي ٥ر٠ جم ، بافتراض أن هذه المادة تحوي ٢٠٪ As₂O₃) . عالج كل منها بطريقة التقيس السابقة نفسها ، ثم احسب ٪ As₂O₃ في المادة المجهولة .

١٣ - تعيين الأكسالات بمعابرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم

المراجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

تُستخدم بيرمنجنات البوتاسيوم بشكل واسع كمادة معايرة في التحاليل غير العضوية والعضوية . وفي هذه التجربة سيُعين تركيز الأكسالات بمعابرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم كمادة معايرة . وهذه واحدة من الطرق التي يمكن أن تُستعمل بشكل روتيني لتقيس KMnO₄ ، لاستخدامها بعد لتطبيقات أخرى .

وحيث أن عدداً من الأيونات الفلزية الانتقالية يترسب على شكل أكسالات ، فيمكن تحويل هذه الطريقة حتى تصلح لتعيين هذه الأيونات الفلزية . وعموماً ، ففي هذه الطريقة يُضاف فائض من الأكسالات إلى محلول أيون الفلزي ، ثم تُرشح أكسالات الفلز المترسبة ، ويُعابر الراسب بعد ذلك بواسطة KMnO₄ .

الطريقة :

تحضير محلول ٠.٢ ص من بيرمنجنات البوتاسيوم : تُذاب حوالي ٣.٢ جم من $KMnO_4$ في لتر من المحلول ، يُغلى المحلول ، ويُحفظ ساخناً لمدة ساعة واحدة ، ثم يُبرّد (يُفضل أن يُترك ليبرد طوال الليل) . ويُرشح المحلول بعد ذلك (لإزالة ما ترسّب من MnO_2) باستخدام بوتقة قُرص الزجاج المسامي Sintered glass crucible ذات مسامية دقيقة fine porosity . ثم يُخزّن هذا المحلول المعايير في قنينة من الزجاج المغلفة جيداً ، ويُحفظ في الظلام .

نقيس محلول بيرمنجنات البوتاسيوم : تُجفّف أكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ انقياسية الأولية لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة ١٠٠°م . وبعد تبريدها ، تُوزّن بالضبط ثلاث عينات (كل منها حوالي ١٣ ر، جم) وتُنقل كل منها إلى كأس سعته ٤٠٠ مل . يُضاف لكل عينة حوالي ٢٠٠ مل من H_2O الذي يحوي ١٠ مل من ١:١ ، $H_2O-H_2SO_4$ ، ثم يُغلى المحلول . وحال اكتمال الذوبان ، يُعابّر المحلول الساخن مع محلول $KMnO_4$ المعايير ، بحيث لا تتعدى سرعة إضافة $KMnO_4$ ١٠ مل/دقيقة ، مع الرجّ الشديد vigorous strong أثناء المعايرة . وسيتخذ ظهور اللون الأرجواني الثابت كدليل على نقطة النهاية .

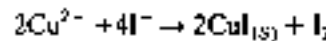
تعيين عينة $Na_2C_2O_4$ المجهولة : تُجفّف كمية من العينة المجهولة عند درجة حرارة ١٠٠°م لمدة ساعة واحدة . وبعد التبريد ، تُوزّن بالضبط ثلاث عينات (كل منها حوالي ١٦ ر، جم بافتراض أن نقاء العينة حوالي ٩٠٪) . وتعاير بالطريقة نفسها التي استُخدِمت لتقيس محلول $KMnO_4$ ، إحص $Na_2C_2O_4$ في العينة المجهولة .

١٤ - تعيين النحاس في عينة من النحاس الأصفر Brass بالمعايرة اليودية

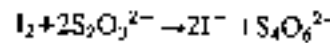
المراجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

يتفاعل النحاس (II) مع أيون اليوديد وفقاً للتفاعل التالي :



حيث يُختزل النحاس (II) في أحد نصفي التفاعل بانتقال إلكترون واحد ، وفي الوقت نفسه فإن كل من أيونات اليوديد يُؤكسَد في نصف التفاعل الآخر بانتقال إلكترون واحد أيضاً . ومع أن النحاس (I) يترسب على شكل CuI ، لونه قريب من الأبيض ، إلا أنه لا يتداخل عند معايرة اليود المتطّلق في هذا التفاعل مع الثيوكيرات التي تتم حسب التفاعل التالي :



ويُكوّن اليود مُعقّداً مع النشا بلون أزرق غامق ، ويُستخدم اختفاء هذا اللون كدلالة على نقطة نهاية المعايرة . وحيث أن راسب يوديد النحاس يمتزّ اليود على سطحه ، فيلاحظ أثناء المعايرة أن اللون الأزرق في المحلول سيختفي لعدة ثواني ثم يعود ثانية ، وذلك بعد رجوع اليود الممتز إلى المحلول . وتعمل إضافة ثيوسينات البوتاسيوم على التخلّص من هذه العقبة التي تعترض عملية الكشف عن نقطة النهاية .

الطريقة :

خُضِر ٥٠٠ مل من محلول ١ ر. ص ثيوكبريتات الصوديوم . يجب غلي الماء المستخدم لهذا الغرض قبل استعماله ، وإضافة ١ ر. جم Na_2CO_3 لكل ٥٠٠ مل من المحلول .

وتُعَايَر المادة المجهولة بالطريقة نفسها التي يُقَيَس بها محلول ثيوكبريتات الصوديوم . ويُستخدَم سلك من النحاس النقي كمادة قياسية أولية لتقيس محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

زَن بالضبط ثلاث مفادير من عينة النحاس الأصفر كل منها وزنه حوالي ٠١٥ ر. جم (زَن بالضبط حوالي ٠١٣ ر. جم من سلك النحاس النقي عند تقيس محلول ثيوكبريتات الصوديوم) مستخدماً ثلاثة دوارق مخروطية لهذا الغرض . أضيف إلى كل مقدار من النحاس الأصفر (وكذلك إلى كل من مفادير سلك النحاس النقي) حوالي ١٠-١٥ مل من ١ : ٣ حامض نيتريك ، وسخِّن بحرص على لوح تسخين كهربائي hot plate حتى تذوب العينة (اتبع تعليمات المشرف) بَرُد المحاليل قبل المعايرة .

أضيف لكل عينة ٣٥ مل ماء ، وسخِّن حتى الغليان ، ثم أضيف ٥ ر. جم يوريا وسخِّن لدقيقة أخرى أيضاً . بَرُد المحلول وأضيف كمية من محلول ٦ ص NH_4 حتى تعادل الفائض من أحماض (يُصْبِح لون المحلول أزرق قائم عند التعادل) . ثم أضيف ٥ مل من حامض الأسيتيك و ٣ جم KI ، واترك المحلول جانباً لعدة دقائق . عاير كل من المحاليل الناتجة مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح لون مزيج التفاعل بُتاً قائماً . أضيف ٣ مل من محلول دليل اليود و ١٠ مل من محلول ٥٪ ثيوسينات البوتاسيوم . حَرِّك بشدة ثم أكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق . احسب % Cu في العينة .

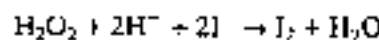
١٥ - تعيين فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

المراجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

يمكن معايرة فوق أكسيد الهيدروجين التجري مع KMnO_4 أو بالطريقة اليودية . ولا تُفضَّل المعاير ببيرومجنات البوتاسيوم KMnO_4 لوجود الحديد من التداخلات التي تُؤثِّر على المعايرة ، وتنشأ هذه التداخلات عن كل من المواد الحافظة preservatives مثل حامض البوريك وحامض الساليسيليك والجليسیرول ، والمواد المساعدة على الاستقرار stabilizers التي تُضاف غالباً إلى محاليل فوق أكسيد الهيدروجين التجاري .

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيون اليوديد في محلول حامضي ليعطي اليود وذلك وفقاً للتفاعل التالي



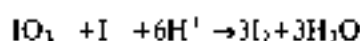
وتُعَايَر اليود المنطلق مع محلول الثيوكبريتات القياسي .

هذا وتكون سرعة التفاعل $H_2O_2 - I^-$ بطيئة ، ولكنها تزداد بزيادة تركيز الخامص في وسط التفاعل ، كذلك فإن إضافة موليبدات الأمونيوم ستُحَفِّزُ هذا التفاعل أيضاً . ويجب أن تُنَمَّ المعايرة عند استخدام المادة الحفَّازة في جوٍّ من ثاني أكسيد الكربون ، وذلك لأن موليبدات الأمونيوم تُحَفِّزُ أكسدة HI باهواء الجوى أيضاً .

ويتوافر فوق أكسيد الهيدروجين ، تجارياً ، في محاليل مائية ، بتركيز إما على شكل نسبة مئوية وزنية ، أو بنسبة حجمية على شكل ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ١٠٠ حجم ، حيث تشير أعداد الحجم المذكورة إلى كمية H_2O_2 الموجودة في المحلول الذاتي . فمحلول ١٠ - حجم مثلاً ، سيعطي عشرة أضعاف حجمه O_2 ، مقياساً عند ٧٦٠ ملم زئبق و صفر ٠ م . ومن الجدير بالذكر أيضاً أن محلول ١٠ - حجم يحتوي ٣٪ H_2O_2 بالوزن .

نقيس محلول ١٠ ص ثيوكبريتات الصوديوم : تذاب حوالي ٢٥ جم من $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ في لتر من المحلول . ونحذر الإشارة إلى أنه يجب استخدام ماء مقطر عُلِّيَ حديثاً قبل الاستعمال إذا كان المحلول سيُحَفِّظُ لمدة أكثر من أسبوع .

ومن المعروف أن يودات البوتاسيوم تتفاعل مع KI في محلول حامضي طبقاً للتفاعل التالي :



ثم تُعاير كمية I_2 المتولَّفة (والتي تكافئ كمية IO_3^- المضافة) مع ثيوكبريتات الصوديوم .

وتُحَضَّرُ يودات البوتاسيوم KIO_3 بتجفيفها أولاً عند ١٠٠ م لمدة ساعة . وبعد تبريدها ، يوزن بعناية حوالي ١٤ رجم منها ، وتذاب في الماء ، ثم تحفف إلى ٥٠٠ مل في دورق قياس حجمي . ثم تُنْقَلُ ٢٥٠٠ مل من محلول اليودات إلى دورق مخروطي ، ويُضاف لها ١٠ مل من محلول KI (١٠٪) ، ٣ مل من محلول ١ ص H_2SO_4 ، ١٠٠ مل ماء . ويُعاير اليود المتطلق مع محلول الثيوكبريتات حتى يُصبح لون محلول المعايرة أصفر شاحب . وعند هذه النقطة ، يُضاف ٢ مل من محلول دليل النشا (انظر التجربة ١٠) وتُستكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق . ويجب أن تجري المعايرة على ثلاثة أجزاء من محلول اليودات . كذلك يجب إعادة تقييس محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، إذا كان هذا المحلول سيستخدم لأكثر من أسبوع . أما محلول KIO_3 فيبقى مستقرّاً لأكثر من شهر ، إذا تم حفظه في قنينة مغلقة جيداً .

نعين فوق أكسيد الهيدروجين : يجب أن يُحَفِّظَ محلول عينة H_2O_2 إلى تركيز بقوة ضعيفة تصل إلى حوالي ٢ حجم . ولذلك فعند معايرة المحلول التجاري الذي تركيزه ٢٠ حجم ، يؤخذ منه ١٠ مل بالضبط وتحفف إلى ٢٥٠ مل بماء وذلك في دورق قياس حجمي .

ويؤخذ جزء من محلول H_2O_2 المخفف مقداره ٢٥٠ مل ، ويُضاف بحرص إلى ١٠٠ مل من محلول ١ ص H_2SO_4 الذي يحوي ١ جم من KI والموضوعة في دورق إيرلنماير Erlenmeyer flask (دورق مخروطي) . احلظ المربيع جيداً ثم غطِّ الدورق بغطاء محكم ، واتركه لمدة ١٥ دقيقة . وعابر اليود المتطلق بعد ذلك مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي . وعند تفاعل معظم اليود ، يُضاف ٢ مل من محلول النشا وتُستكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق .

هذا ، ويمكن إجراء طريقة بديلة ، تُؤمِّرُ نتائج أكثر صحة . وفي هذه الحالة يُضاف جزء من محلول ١ ص H_2SO_4 . ثم تُضاف قطع صغيرة من الجليد الجاف dry ice ، ١٠ مل من محلول ١٠٪ KI ، ٣ قطرات من محلول ٣٪ موليبدات

الامونيوم . ويُعابير ليود المنطلق ، ، في الحال ، مع محلول النيوكبريتات القياسي . وتُضاف كمية أخرى من الجليد الجاف عندما يلزم .

إحسب وزن H_2O_2 لكل ١٠٠٠ مل من المحلول الأصلي .

١٦ - تعيين أيون الحديديك والحديد الكلي في المستحضرات الصيدلانية :

المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

من الممكن أن تُنظَّم الاضطرابات الغذائية المتعلقة بفقر الدم anemia بتناول حبوب الحديد iron pills . وعموماً فإن هذا النوع من الحبوب أو المحاليل يحوي أملاح الحديدوز مع مكونات أخرى . ويمكن ذكر نموذجين لهذا النوع من المستحضرات التي تتوافر تجارياً ، هما فيرجون Fergon وفيوسول Feosol وكلا هذين النوعين يتوافران على شكل حبوب تباع في مستودعات الأدوية . والمادة الأساسية في أفراس فيرجون هي جلوكونات الحديدوز ferrous gluconate ، بينما تُكوِّن كبريتات الحديدوز المادة الأساسية في مستحضر فيوسول . وستُعين في هذه التجربة كمية الحديد الموجودة على صورة أيون حديديك في كل قرص (ربما تكون هذه الكمية صغيرة جداً) ، أما كمية الحديد الكلية في كل قرص فتُعين بواسطة معايرات التأكسد والاختزال الأخرى . هذا وتتوافر معلومات إضافية أخرى تخص هذه التحاليل (تستخدم هذه التحاليل لمراقبة جودة quality control المستحضرات المذكورة) في كتاب الوصفات الطبية الوطني الأمريكي

The National Formulary

الطريقة :

يُحضَّر محلولين قياسيَّين من كل من دايكرومات البوتاسيوم (٥٠٠ ص) (انظر التجربة ١٥) ، وثيوكبريتات الصوديوم (٥٠ ص) (انظر التجربة ١٣) . ويُنصَحُ حوالي ثلاثين قرصاً من فيرجون أو فيوسول ، وتوزن ، ثم تُحفظ في قنينة وزن مغلقة لحين الإستعمال .

تعيين الحديد على صورة حديديك : زَن بالضغط حوالي ٥ جم من العينة ، وأذيبها في ١٠٠ مل ماء و ١٠ مل من ١٢ ص HCl و ٣ جم من KI خرك جيداً واترك المحلول في الظلام لمدة ٥ - ١٠ دقائق . عاير البود المنطلق مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي مستخدماً أنشاً كدليل . احسب عدد ملجرامات Fe(II) لكل جم من العينة وعند ملجرامات Fe(III) لكل قرص .

تعيين كمية الحديد الكلية : زَن بالضغط عينة في المسمى ١٥٠٠ جم ، وانقلها إلى دورق إيرلنماير ، وأذيبها في مخلوط من ٧٥ مل ماء ، و ١٥ مل من ١٢ ص HCl . سخِّن المحلول إلى أن يقترب من الغليان ، ثم أضف ١ مل من محلول SnCl_2 (لا نصف كمية فائضة كبيرة من SnCl_2) ، ويبرد المحلول في الحال . أضف ١٠ مل من محلول HgCl_2 ، يجب أن تظهر كمية قليلة من راسب أبيض ، أما إذا كان الراسب رمادي اللون ، فأعد خطوات التجربة السابقة واستخدم كمية من SnCl_2 أقل منها في المرة السابقة (تعتمد كمية SnCl_2 المطلوبة على كمية Fe^{2+} في القرص الواحد) .

أضيف إلى المحلول بحرص ١٠ مل من H_2SO_4 المركز ، و ١٥ مل من H_3PO_4 المركز . يرد المحلول الناتج ، وأضيف ٩.٥ قطرات من دليل ثنائي فينيل أمين سلفونات ، ثم عابر مع محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي حسب عدد ملجرامات Fe لكل جم من العينة ، وكذلك عدد ملجرامات Fe لكل قرص .
يُحضّر محلول $SnCl_2$ ، بإذابة ٣٠ جم من $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ في ٥٠ مل من ١٢ ص HCl ، ثم يُخفف المحلول بنماء إلى لتر ، ويظل هذا المحلول مستقراً لعدة أسابيع ، إذا حُفظ في قنية محكمة الاغلاق .
ويُحضّر محلول $HgCl_2$ ، بإذابة ٥ جم من $HgCl_2$ في ١٠٠ مل ماء . ويُحضّر محلول ٠.٢٪ ثنائي فينيل أمين سلفونات الصوديوم في الماء .

١٧ - معايرة الحديد مع دايكرومات البوتاسيوم بطريقة القياس الجهدية

المراجع : الفصول الثالث والعاشر والحادي عشر والثاني عشر والثلاثون
مقدمة :

إن جميع الأساليب التقنية المخبرية التي استُخدمت في المعايرات السابقة ضرورية لأجراء معايرات التأكسد والاختزال بطريقة قياس الجهد . إلا أنه من الممكن أن تتفاوت بعض ظروف التجربة العملية مثل الحموضة وحماية المعايرة من تأثير الهواء الجوي ، ووجود مواد حافظة ، وتعديل حالة التأكسد للمادة المراد معايرتها . وأهداف الأساسي من هذه التجربة هو التعرف على طريقة القياس الجهدية . وستوضح هذه الطريقة بمعايرة محلول حديد (II) مع محلول قياسي من $K_2Cr_2O_7$ باستخدام زوج القطبين Pt قطب الكالومييل المشبع .
الطريقة :

عند تحضير محلول ٠.٠٥ ص $K_2Cr_2O_7$ ، تُوزن بالضبط حوالي ٢.٩ جم من $K_2Cr_2O_7$ (بعد تخفيفها لمدة ٣٠ دقيقة على ١١٠م) ثم تُذاب وتُخفف إلى ٢٠٠ مل بالضبط بواسطة محلول ١ ص H_2SO_4 (بحسب صبغية محلول $K_2Cr_2O_7$ بالضبط ، وذلك من وزن $K_2Cr_2O_7$ المأخوذ في ٢٠٠ مل) .

يُنقل حجم مقاس بعناية من محلول Fe^{2+} (٠.١ ص) الذي أُذيب أولاً في ١ ص H_2SO_4 إلى كأس ، ثم يُغرس زوج القطبين Pt قطب الكالومييل المشبع في هذا المحلول ، ويُسجل جهد الخلية المتكوّنة من هذا النظام حسب تعليمات المشرف . تُضاف المادة المعايرة من السحاحة بمقادير متتالية من ٢-٣ مل في البداية ، ثم تُقلل إلى ٠.١ مل عند الاقتراب من نقطة التكافؤ مع ملاحظة انتظار وصول الاتزان بعد كل إضافة قبل أن تُسجل قراءة الجهد .

ارسم البيانات التي تحصل عليها بالطرق التالية ثم اختر نقطة النهاية من كل رسم بياني :

- الجهد (مقارنة بقطب الكالومييل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة .
- الجهد (مقارنة بقطب الهيدروجين العياري) مع ملترات المادة المعايرة .
- المشتقة الأولى للجهد (مقارنة بقطب الكالومييل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة (انظر الفصل ٣٠) .
- المشتقة الثانية للجهد (مقارنة بقطب الكالومييل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة (انظر الفصل ٣٠) .

وإذا كان محلول Fe^{2+} مجهول التركيز ، فاحسب ملجرامات Fe في محلول الحديد المجهول . ويمكن استخدام هذه الطريقة كتجربة بديلة لتحديد الحديد في خاماته . وفي هذه الحالة سيوضح المشرف طريقة إذابة خام الحديد وتعديل حالة تأكسد الحديد إلى $2+$ (انظر الفصل الثالث عشر) .

١٨ - معايرة سلفاتيلاميد بطريقة القياس الجهدية

المرجع : الفصول الثالث والعاشر والحادي عشر والثاني عشر والثلاثون .

مقدمة :

تستخدم الطريقة الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في عدد واسع من التطبيقات ، وذلك لعدم توفر دلائل لونية مناسبة لجميع معايرات التأكسد والاختزال ، هذا بجانب إمكانية إجراء المعايرة الجهدية بطريقة أوتوماتيكية .

وتعد عملية تعيين سلفاتيلاميد في أقراص الدواء التجارية نموذجاً لتحليل الصيدلانية الروتينية . وفي هذه الطريقة تفاعل سلفاتيلاميد مع نيتريت الصوديوم لتكوين ملح ديازونيوم diazonium salt [انظر التفاعل (١١-٧)] ، ويمكن تتبع سير هذا التفاعل بطريقة القياس الجهدية باستخدام زوج انقطبين Pt - قطب الكالوميل المشبع .

الطريقة :

يُحضّر محلول من ٠.١ ص $NaNO_2$ ويُقَسَّم هذا المحلول مع عينة سلفاتيلاميد النقية . وعليه فإن الأساس الذي بُني عليه كل من عمليتي التقييس والمعايرة واحد . وتذاب عينة سلفاتيلاميد المجهولة في ٥٠ مل ماء و ١٠ مل من HCl المركز ، وذلك في كأس سعته ٢٥٠ مل . ثم يُعمر في هذا المحلول قطبا الكالوميل والبلاتين . وسبق شرح طريقة عمل مقياس الجهد بوضع المحلول المعايير في السحاحة ، ويُضاف بضع مللترات منه إلى العينة وذلك أثناء تحريك محلولها بواسطة محرك مغناطيسي magnetic stirrer (يجب أن تكون عملية التحريك هادئة لا عنيفة ، وأن لا يُسمع تقطيع المغناطيس الاصطناعي بجدران الكأس) . وبعد وصول النظام للاتزان سجل جهد الخلية ، ثم أضيف مقداراً آخر من المادة المعاييرة وكرر العملية . يمكن أن تضاف في البداية مقادير تتراوح من ٠.٣ مل ، ولكن بالقرب من منطقة نقطة التكافؤ ، يجب أن تكون المقادير المضافة في حدود ٠.١ مل . أعد المعايرة مرة أخرى ، ثم ارسم النتائج بيانياً ، ومن الشكل البياني الناتج احسب حجم المادة المعاييرة اللازم للمعايرة .

ولتقيس محلول ٠.١ ص $NaNO_2$ ، زِنْ بالصبط حوالي ٠.٣ جم من عينة سلفاتيلاميد نقية . أما عند تعيين سلفاتيلاميد في الأقراص التجارية فتؤخذ ٢٠ قرصاً ، وتُسحق جيداً في هاون mortar مع ملاحظة تجنب أي حسارة من المادة . ثم توزن بالصبط عينة مقدارها حوالي ٠.٣ جم وذلك لغرض المعايرة (ربما يقوم المشرف بتزويد العينات المجهولة على شكل أقراص منفردة أو محاليل بدلاً من إعطاء المادة الصلبة مسحوقاً) . يُضاف إلى العينة الموزونة ماء وحمضاً ويُحرك المحلول حتى تذيب العينة . وربما يفضل جزء من الغرض غير ذائب وذلك ناتج عن المواد المثلثة Fillers .

احسب من النتائج كمية سلفاتيلاميد الكلية الموجودة في العشرين قرصاً الأصلية . عبّر عن نتيجة التحليل بمعدل وزن سلفاتيلاميد في القرص الواحد ، ونسبتها المئوية من الكمية المكتوبة على قنينة الدواء .

١٩ - معايرة حامض عضوي بطريقة القياس الجهدية ، تعيين pK_a والوزن المصغي له

المراجع : الفصول الثالث والسابع والثالث عشر والثلاثون

مقدمة :

يمكن حساب الوزن المصغي لحامض معين إذا عُلِمَ كل من وزن عينة الحامض النقية ، وصيغة محلول المادة المعايرة ، والحجم اللازم من المادة المعايرة ، والنسبة المولية للتفاعل . كذلك يمكن معرفة قيمة pK_a لحامض أحادي البروتون حيث أنها تساوي تقريباً قيمة pH عند نقطة منتصف المعايرة (النقطة التي يتعادل عندها ٥٠٪ من الحامض) .

ويجدر التنويه هنا ، بأن قيم pK_a التي يُحصل عليها بهذه الطريقة ، ربما تختلف عن القيم الحقيقية ، إلا إذا احتُفِظَ بكل من درجة الحرارة والقوة الأيونية للمحلول ثابتين ، مع تجنب أي تقريب على قيمة pH المناظرة لنقطة منتصف المعايرة .

ويمكن بهذه التجربة الحصول على منحنى المعايرة كاملاً ، وذلك بقياس pH بعد كل إضافة من محلول المادة المعايرة . ونُستخدَم في هذه المعايرة قطب الزجاج وقطب الكالومييل المشبع ، ونُقاس قيم pH بواسطة مقياس الرقم الهيدروجيني .

الطريقة :

يلزم لهذه المعايرة محلول ٠.١ ص $NaOH$ المُقيَس . وإذا كان هذا المحلول قديماً فيجب التأكد من تركيزه بتقيسه ثانية مع فثالات انبوتاسيوم الحامضية KHP (انظر التجربة ٧) يُعَيَّر مقياس الرقم الهيدروجيني بواسطة محاليل منقّمة . ويجب غسل الأقطاب جيداً بشطفها بلقاء قبل غمسها في المحلول المُظَم أو في محلول عينة الاختبار

زُنْ بحرص الحامض العضوي ، وانفذه إلى كأس سعته ٢٥٠ مل . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الوزن التقريبي لعينة الحامض العضوي ، التي سيجرى عليها التحليل تُحَسَب بافتراض أن الوزن الجزيئي له ١٥٠ ، وحجم المعاير الذي سيُوزن للمعايرة ١٥ مل وتركيز $NaOH$ ، ٠.١ ص . أذب العينة في ١٠٠ مل ماء مقطر ، ثم اغمس القطبين فيها (تأكد أنها غمساً جيداً من المحلول المُظَم) ، وعابر مع محلول $NaOH$. أضف المحلول المعاير على دفعات حجم كل منها ٠.٥ إلى ١ مل وخذ قيمة pH المقابلة لكل إضافة . وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ (استرداد قيم pH) قلل حجم الإضافات بحيث تصل كل إضافة إلى ٠.١ مل اكمل المعايرة حتى تصل pH المحلول إلى قيمة مقدراها ١٠ ، وتصبح الزيادة في قيم pH قليلة جداً . وتعاد هذه المعايرة مرتين . هذا ويجب أن يبقى مقياس الرقم الهيدروجيني في وضع الاستعداد standby وذلك في حالة عدم استخدامه أثناء المعايرة أو عندما يُزاح القطبان من المحلول .

ويجب أن تُرسم منحنيات المعايرة بعد إتمام عملية المعايرة . وتُستخدم هذه المنحنيات لتعيين كل من pK_a ، ونقطة التكافؤ ، والوزن الجزيئي $\times$ النسبة المولية للتفاعلات ، وذلك طبقاً لتعليمات الشرف .

٢٠ - القياسات بقطب الفلوريد

المراجع : الفصول الثالث عشر والثلاثون

مقدمة :

يتولد على قطب الفلوريد جهد يناسب طردياً مع لوغاريتم فعالية أيون الفلوريد في محلول عينة الاختبار . ويُظهر هذا القطب تغير مقدار ٥٩.١٦ ملي فولت (عند ٢٥°م) مقابل تغير في فعالية أيون الفلوريد مقداراً حشدة أضعاف القيمة الأصلية . وإذا كان تركيز أيونات الفلوريد مساوياً لفعاليتها فيمكن تحضير منحني تعيير برسم التغير في الجهد مع جزئية أيونات الفلوريد أو مع تركيزها بالجزء في المليون (انظر الشكل ١٣- ١١ للعلاقة بين الفعالية والتركيز) . ثم يُقاس الجهد في محلول العينة المجهولة ويُحسب تركيزه بالرجوع إلى منحني التعيير .

الطريقة :

تُحضّر مجموعة من محاليل NaF بتركيز مختلفة تتراوح ما بين ١٠^{-١} إلى ١٠^{-٩} حـ ، وذلك بتخفيف محلول NaF القياسي المركز . ثم يُقاس جهد قطب الفلوريد في كل من هذه المحاليل وفقاً لتعليمات المشرف ، ويُرسم منحني التعيير . ويُقاس أخيراً الجهد في محلول العينة المجهولة ، ويُعين تركيزه من منحني التعيير . احسب تركيز أيون الفلوريد في المحلول المجهول بوحدات كل من الجزئية والجزء في المليون . هذا ، ويمكن تعيين تركيز أيون الفلوريد في عينات أخرى متعددة ، مع ملاحظة أن هذه العينات تحتاج إلى معالجة قبل القياس ، كتعديل كل من رقم الهيدروجين ، والقوة الأيونية في محاليلها إلى قيم مناسبة . وعليه فيُخفف محلول العينة المجهول بخلط ٩ أجزاء من محلول ١٥٪ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ مع جزء واحد من المحلول المجهول . وفي الوقت نفسه فإن مجموعة المحاليل القياسية المستخدمة لرسم منحني التعيير ، يجب أن تُحضّر بالنسبة نفسها (١:٩)

والعينات المتعددة التي يمكن اختيارها هذه الطريقة هي :

أ - جميع أنواع المشروبات المشبعة بغاز ثاني أكسيد الكربون carbonated beverages (يُزال CO_2 بالتسخين) .

ب - الشاي والقهوة .

ج - معجون الأسنان .

د - ماء الشرب والمياه الطبيعية .

هـ - اللعاب Saliva

ز - الاسنان (تذاب في HClO_4 . يجب أخذ الحيلة عند استخدام HClO_4 خوفاً من حدوث انفجار ، وتضاف سترات الصوديوم إلى المحلول النهائي) .

٢١ - طريقة فاجان : معايرة ايون الكلوريد مع ايون الفضة

المراجع : الفصول السابع : الرابع عشر ، الثلاثون .

مقدمة :

هناك طرق متعددة تستخدم بشكل روتيني لتحديد الكلوريد ومع أن كل من طريقة فاجان المستخدمة في هذه التجربة ، وطريقة فوهارد أيضاً تعطيان تحليلاً صحيحاً للكلوريد في العينات تبيولوجية ، إلا أنها لا تستخدمان لهذا الغرض ، للشعور بأنها غير مناسبة للأعداد الكبيرة من التحاليل المطلوبة في المختبرات الطبية ، ومع ذلك فإن هاتين الطريقتين تُستخدمان بشكل روتيني للتحديد والتحقق من مدى صحة طرق التحليل الطبية المقبولة الأخرى .

وتُوضح هذه التجربة ، نموذجاً لإحدى معايرات الترسيب وطريقة الكشف كيميائياً عن نقطة النهاية بها ، مع ملاحظة أن هناك عدة طرق آلية ممتازة يمكن أن تُستخدم للكشف عن نقطة نهاية هذه المعايرة . وفي هذه الطريقة يُستخدم دليل ثنائي كلوروفلوريسين dichlorofluorescein ، ويُضاف عادة إلى المحلول كمية من الديكسترين dextrin وذلك لتعيق تجمع الراسب ، وتعزّز الامتزاج عن سطح دقائقه .

الطريقة :

حُضِرَ محلولاً من نترات الفضة وعائره بالطريقة التالية : أُذِبَ حوالي ٤.٣ جم من نترات الفضة في ٢٥٠ مل ماء مقطر ، وأُخِزَها في قُبَيْنة معتمدة . زِنَ بالضبط ثلاثة مقادير من عينة NaCl الجافة (حوالي ٠.٢٢ جم لكل مقدار) ، وانقل كل منها إلى دورق إيرلنداير سعته ٢٥٠ ، ثم أذِبا في ٥٠ مل ماء مقطر . أضيف إلى كل دورق عشر قطرات ثنائي كلوروفلوريسين و ٠.١ جم ديكسترين . (يجب أن يكون المحلول الناتج متعادلاً إلى حامضي قليلاً) . عَيِّرَ كل من العينات الثلاث حتى نقطة نهاية الدليل (يتحول لون الراسب الأبيض إلى أحمر وردي) ثم احسب تركيز المحلول القياسي .

خذ عينة الكلوريد المجهولة من مشرف المختبر . جَفِّفْها عند درجة حرارة ١١٠°م لمدة حوالي ساعة . وبعد تبريدها ، زِنَ بالضبط ثلاثة مقادير منها (وزن كل مقدار حوالي ٠.٢٤ جم) وأذِبا كل منها في ٥٠ مل ماء مقطر . أضيف الدليل والديكسترين بالكميات المذكورة سابقاً . ثم عَيِّرَ مع محلول نترات الفضة احسب نسبة (%) المثوية في العينة الأصلية .

٢٢ - تعيين المغنيسيوم والكالسيوم في الماء العسر وفي قشر البيض .

مقدمة :

يُعيَّنُ عُسْرُ الماء (Ca-Mg) في هذه التجربة بالمعايرة مع EDTA . ومن الجدير بالذكر هنا أن عينة ماء التي ستُحلَّلُ سوف لا تحوي Fe^{3+} أو أي أيونات فلزية أخرى تتداخل في عملية المعايرة ، ولذلك لا يلزم إضافة عامل الحجب CN^-

الطريقة :

تحضير محلول قياسي تركيزه ٠.٠٥ ص من EDTA : تتوفر EDTA على شكل ملح ثنائي الصوديوم ثنائي مائي . وعند الاستعمال ، يُجَفِّفُ الملح لمدة ساعة عند درجة حرارة ٧٠°م ، ثم يُوزَنُ ، ويُزَنُ منها بالضبط ، عينة مقدارها حوالي

٩٣ جم . وتُنقل هذه العينة إلى دورق قياس حجمي سعته ٥٠٠ مل ، ثم تُخفف بالماء المقطر حتى العلامة المحددة على الدورق (بحسب تركيز EDTA بالضبط وذلك من وزن العينة المأخوذ) .

تعيين تركيز $Mg-Ca$ في المحلول المجهول - يُنقل حجمٌ معلوم من المحلول المجهول إلى دورق قياس حجمي ، ويُخفف بالماء المقطر حتى العلامة ، ثم يُنقل جزء من هذا المحلول (٢٥٠٠ مل) إلى كأس ، ويضاف له ٥ مل من محلول NH_4Cl/NH_4OH المنظم ($PH = 10$) وكمية كافية من دليل إيريوكروم الأسود (T) الصلب (يُخلط الدليل قبل الاستعمال مع Na_2SO_4 بنسبة ١ : ٢٠٠) الذي سيعطي لوناً معيناً للمحلول . عاير مع محلول EDTA القياسي حتى يتغير اللون من أحمر إلى أزرق ، وإذا توفّر مقياس الرقم الهيدروجيني ، فيجب استخدامه للتأكد من أن قيمة pH لمحلول المعايرة تظل ثابتة عند القيمة ١٠ .

احسب عسر الماء على شكل مجم Mg / مل من المحلول المجهول .

تعيين $Mg-Ca$ في قشر البيض : يُكسر البيض ويُستغنى عن كل من البياض $albumin$ والصفار $yolk$ ويُغسل القشر جيداً بواسطة ماء مقطر . ثم يُخفف القشر بعد ذلك في الهواء لمدة أيام ، ويُحقن بواسطة الهاون حتى يصبح مسحوقاً ناعماً . وتوزن بالضبط ثلاث عينات (وزن كل منها حوالي ٠.١٠٢ جم) وذلك في ثلاث بواتق خزفية ، وتُغرق كل منها عند ٧٠٠ م في فرن لافع لمدة حوالي ١٦ ساعة . ثم تُبرد البواتق ويُضاف بحرص لكل منها ٢ مل ماء و ١ مل من ١٢ ص HCl . وعندما يذوب الجزء الذي تبقى بعد الحرق يُنقل المحلول إلى دورق معايرة ويُعاير مع محلول EDTA القياسي باستخدام الطريقة المذكورة أعلاه .

احسب ملجرامات Ca لكل جرام من قشر البيض . هذا وتكون كمية ما يحتوي قشر البيضة الواحدة من $Ca-Mg$ حوالي ٩٩٪ ، وتعتمد هذه القيمة على نوع البيض . وتجدر الإشارة هنا إلى أن التداخلات التي تُسببها بعض الأيونات الفلزية التي تكون موجودة بكميات نزره لم تدخل في الحسابات .

٢٣ - معايرة الحارصين والفلزات الانتقالية الأخرى مع EDTA

المرجع : الفصول الثالث، الخامس عشر، السادس عشر، الثلاثون.

مقدمة :

يُستخدَم نافتيل ازوكمين (NAS) كدليل مفيد في معايرات EDTA لحوالي ٢٥ فلز مختلفة ، وهذه المعايرات مُلخصة في الجدول ١٥ - ٨ .

ويكون تَغْيَرُ اللون في حالة المعايرة المباشرة من أصفر شاحب إلى أحمر وردي شاحب . وحيث أن تَغْيَرُ اللون في حالة بعض الفلزات لا يكون حاداً ، فتُضاف كمية قليلة معلومة من Zn أو Cu . وهذا ويجب أن يُطرح حجم EDTA هذا من الحجم الكلي الذي أُضيف خلال المعايرة .

الطريقة :

تُخذ عينة من الأيون الفلزي المراد معايرته بحيث تحوي حوالي ٠.٢-٠.١ ملي مول منه ، أُذِبت هذه العينة وخففتها إلى حوالي ١٠٠ مل . ثم أُضيف عدداً من قطرات محلول البيريدين المنظم $pyridine$ buffer ، وعُدِّل pH المحلول إلى

حوالي ٦ . أضف قطرة أو قطرتين من محلول دليل NAS المائي (يكون تركيز هذا الدليل ٥٪ وزناً) ، وعاير مع محلول ١٠٠ ص EDTA . يحضر محلول EDTA القياسي بالطريقة الموصوفة في التجربة ٢٢ .

احسب ملجرامات Zn في المحلول المجهول .

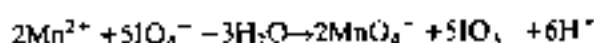
٢٤ . تعيين المنجنيز بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المرجع : الفصول الثالث ، الثاني عشر ، السابع عشر ، التاسع عشر ، الثلاثون .

مقدمة :

إن أيون المنجنيز (II) وأملاحه الشائعة عديمة اللون ، ولكن أكسدة الأيون Mn^{2+} إلى Mn^{7+} تُعطي الأيونات MnO_4^- بنفسجية اللون . ويكون هذا اللون غامقاً جداً ، الأمر الذي يُسهل إمكان تعيين كميات ضئيلة من المنجنيز . ولا تتوفر هذه الخاصية في كثير من الأيونات غير العضوية البسيطة الشائعة . فمثلاً ، تكون ألوان محاليل Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} أحمر وردي ، أزرق ، أخضر على التوالي ، ولكن هذه الألوان لا تكون غامقة [أي أن الامتصاصيات الجزيئية لها تكون منخفضة] . وتُستخدم هذه الطريقة على مدى واسع لتعيين المنجنيز وتُطبق على العديد من السبائك والفلزات وعينات الخامات التي يكون فيها تركيز Mn ضئيلاً .

وتترااف العديد من طرق الأكسدة المختلفة لأكسدة المنجنيز . وربما كانت أفضل هذه الطرق تلك التي يستخدم فيها ميتا فريك يودات البوتاسيوم potassium metaperiodate . ويمتاز هذا العامل المؤكسد ، بعدم احتياجه لعامل حفاز ، وثبات تركيبه لمدة طويلة ، ويعطي نواتج ذائبة في التفاعل . ويكون تفاعل الأكسدة عنى النحو التالي :



ونجد الإشارة إلى أن هذا التفاعل يجب أن يتم في غياب أيون الكلوريد ، حيث أنه سيتأكسد إلى غاز الكلور لو كان موجوداً . كذلك يجب المحافظة على حموضة عالية لتأكيد التأكسد التام إلى MnO_4^- إذ يتكون MnO_2 إذا كانت حموضة المحلول منخفضة .

الطريقة :

يجب أن تُسَمَّ لمشراف المختبر دورق قياس حجمي نظيف سعته ١٠٠ مل (لاحظ كتابة اسمك عليه قبل تسليعه) . وعند استرجاع الدورق بالعينة المجهولة ، حلفها بالماء إلى الحجم المطلوب . استخدم ماصة لنقل ٥ و ١٠ مل من المحلول (في كاسين مُتَفَصِّلِينَ) . أضف إلى كل من الكاسين ١٥ مل HNO_3 مُرَكَّز ، ٢٠ مل ماء ، ٥٠٠ جم KIO_4 ، ثم اغلي كل من المحلولين إلى حوالي ٥-٣ دقائق . انقل محتويات كل من الكاسين إلى دورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل وخفف حتى العلامة المبينة على الدورق . حضر مجموعة من المحاليل القياسية (أربعة محاليل) بالطريقة نفسها التي عولج بها محلول العينة المجهولة . جد قيمة امتصاص كل من المحاليل (المجهولة والقياسية) وذلك بالقياس عند طول

موجي مقداره ٥٣٠ نانومتر مستخدماً الماء كمادة ضابطة blank في خلية المقارنة . احسب تركيز Mn بالمليجرام / مل من محلول العينة المجهولة .

وإذا كان المطلوب هو تعيين النسبة المئوية للمنتج في عينة فولاذ فيجب استخدام أسلوب تقني خاص لإذابة العينة . وسيقوم مشرف المختبر بتزويد المعلومات الخاصة بهذه الطريقة

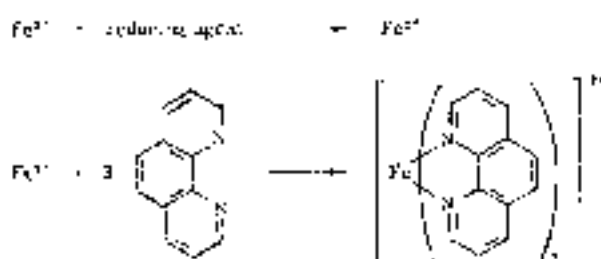
٢٥ - تعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ١ ، ١٠ فيناترولين .

المراجع : الفصول الثالث ، الخامس ، السابع عشر ، التاسع عشر ، الثلاثون

مقدمة :

يتوافر الكثير من الكواشف المختلفة التي يمكن استخدامها لتعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية . ولربما كان أكثر هذه الكواشف استخداماً هو ١ ، ١٠ - فيناترولين ومشتقاته . وهذه الكواشف حساسة جداً ، وتستخدم بشكل عام لتعيين كميات نزرعة من الحديد ، وتستخدم ١ ، ١٠ - فيناترولين لتعيين الكميات النزرعة من الحديد في البائك ، والحديدات ، والمعادن ، وجميع أنواع المنتجات الصناعية ، والمستحضرات الصيدلانية ، والعيّنات البيولوجية . وفي العيّنات البيولوجية ، يجب أن يُحوّل الحديد في البداية من روابطه القوية مع مركبات عضوية معقدة في هذه العيّنات .

وفي هذه الطريقة ، يجب أن يُحوّل الحديد الموجود في العينة كمياً إلى Fe^{2+} ، ثم يُضاف ١ ، ١٠ - فيناترولين ، فيتكون معقدًا بلون غامق ، وتوضّح هذه التفاعلات على النحو التالي :



وتُعَدُّ حالة التأكسد عادة باستخدام هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين hydroxylamine hydrochloride ومع أن هناك طرق أخرى لاخترال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} ؛ لآ أن أفضلها التي يستخدم فيها كاشف هيدروكلوريد هيدروكسيد أمين ، لأنه لا يتدخل في عملية قياس الامتصاص . هذا ويجب ضبط قيمة pH للمحلول بعناية لأن شدة لون المعقد المكوّن حساسة جداً لهذه القيمة .

الطريقة : يجب أن تُسَلَّم إلى مشرف المختبر دورق قياس حجمي نظيف سعته ١٠٠ مل (مكتوب عليه اسمك) . وعند استرجاع الدورق بالعينة المجهولة ، خفّفها بالماء حتى الحجم المطلوب . واستخدم الماصة نقل مقادير حجمها ١٠ و ١٥ و ٢٠ مل من محلول العينة المجهولة وذلك إلى دورق حجمية (سعة ١٠٠ مل) منفصلة . أضيف إلى كل منها ١٠ مل من محلول أسيتات صوديوم و ١٠ مل من محلول ١٠٪ هيدروكلوريد هيدروكسيد أمين و اتركها لفترة خمس دقائق ، ثم أضيف ١٠ مل من محلول ٠.١٪ ١ ، ١٠ - فيناترولين . اتركها لمدة عشر دقائق أخرى ، ثم خفّف كل منها

إلى الحجم المطلوب . جذ مقدار امتصاص كل من هذه المحاليل عند ٥١٠ نانومتر مستخدماً الماء كمادة ضابطة في خلية المقارنة .

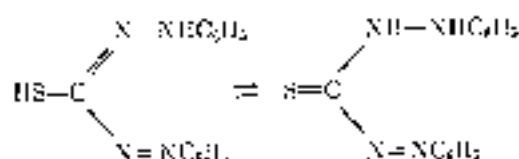
استخدم محلول حديد قياسي تركيزه ١٠٠ جزء في المليون Fe لتحضير مجموعة من المحاليل القياسية المخففة وذلك بنقل مقادير حجمها : ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ مل إلى دوارق قياس حجيبة متفصلة ، سعة كل منها ١٠٠ مل . عالج هذه المحاليل بالطريقة نفسها التي عولجت بها محاليل العينة المجهولة .
احسب تركيز Fe في محلول العينة المجهول ، معبراً عنه بالجزء في المليون .

٢٦ - تعيين الرصاص بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ثنائي ثيزون

المراجع : الفصول الثالث، السابع عشر، السابع والعشرون، الثلاثون.

مقدمة :

يتواجد ثنائي ثيزون dithizone (ثنائي فينيل ثيوكاربازون diphenylthiocarbazone) في المحلول على شكل خليط من صورتين متمثلتين كيميائياً tautomers على النحو التالي :



ويُكوّن ثنائي ثيزون معقدات مع كثير من الأيونات الفلزية ، ولهذا فيمكن استخدامه في الطرق الطيفية الضوئية لتعيين تراكيز ميكروجرامية (تراكيز نزرة) من هذه الفلزات في محاليلها . والفلزات الرئيسية التي تُعين هذه الطريقة هي البزموت والنحاس والرصاص والزنك ، هذا ويمكن إحراز قدر من الانتقائية تجاه كل فلز من هذه الفلزات بواسطة ضبط قيمة pH للمحلول واستخدام عوامل الخجب .

ونظراً لأن المعقدات المتكوّنة عديدة الذوبان في الماء فإنها تُستخلص بواسطة مذيبات عضوية وذلك لإجراء التحليل عليها فيما بعد .

وتواجه هذه الطريقة عقبتان رئيسيتان هما : (١) حساسية كاشف تكوّن المعقد الكبيرة ، والحاجة الفائقة التي يجب أن تُبدّل لتجنّب مشاركة الشوائب الأيونات الفلزية في عملية التحليل . (٢) سهولة أكسدة كاشف تكوّن المعقد إلى ثنائي فينيل ثيوكاربازون diphenylthiocarbazone ، وهذا المركب لا يكوّن معقدات مع الأيونات الفلزية .

الطريقة : يُحصل على المحلول المجهول في دورق قياسي حجمي سعته ١٠٠ مل وذلك من مشرف المختبر ، ثم يُخفف بالماء حتى الحجم المطلوب ويُؤخذ جزء من هذا المحلول ، حجمه ١٠٠ مل ويضاف له ٧٥ مل من محلول $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (يُحضّر هذا المحلول بإضافة ١٥ جم Na_2SO_3 إلى ٣٥ مل NH_3 مركزة ، ثم يُخفف المحلول الناتج إلى

١٠٠ مل) . تُضَبَط pH هذا المحلول إلى القيمة ٩.٤ بإضافة أحد محلولي HCl أو NH₃ المخففين . ثم يُنْقَل المخلوط الناتج إلى قمع الفصل ، ويُضاف له ٨.١ مل من محلول ٠.٥ ر. ١٪ ثنائي ثيزون في CHCl₃ ، ويُضاف إلى المحتويات ١٥ مل أخرى من CHCl₃ ، يُرْجُ المخلوط جيداً ويُتْرَك لفترة حتى يتفصل السائل بعضها عن بعض ، ثم تُنْقَل طبقة الكلوروفورم إلى دورق قياس حجمي سعته ٢٥ مل ، وتُخَفَّف بالكلوروفورم إلى الحجم المطلوب . تُسَجَّل بعد ذلك قيمة الامتصاص لهذا المحلول عند ٥١٠ نانومتر . ويُحْضَر المحلول المضابط من جميع المكونات التي أُضيفت إلى عينة المحلول المجهول ما عدا المادة المجهولة التركيز نفسها .

ويُستخدم لتحضير منحنى التعبير ، محلول قياسي من كلوريد الرصاص النقي (يحضر بإذابة ٠.٠٦٠ ر. ٠.٠٦ جم PbCl₂ في لتر من الماء) . ويُحْضَر من هذا المحلول مجموعة من المحاليل المخففة ، بأخذ أجزاء منه ومعالجتها بالطريقة نفسها التي عولج بها المحلول المجهول . احسب تركيز الرصاص في المحلول المجهول معبئاً عنه بالميكروجم Pb/مل ، كذلك احسب الامتصاصية الجزئية لمعد Pb - ثنائي ثيزون

٢٧ - تعيين الفوسفور في قشر البيض بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المراجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون.

مقدمة :

بعد تعيين الفوسفور في كل من : السوائل البيولوجية ، والأسمدة ، والخزائن العضوية ، والمنتجات الصناعية ، من التحاليل العامة جداً . وفي هذه التجربة ستعين كميات تزرع من الفوسفور غير العضوي الموجود على شكل فوسفات في قشر البيض ، وذلك بطريقة القياس الطيفية الضوئية ، وتستخدم هذه الطريقة مع بعض التحويرات بشكل روتيني في المختبرات الطبية وذلك للتحليل التروني للفوسفات غير العضوية الموجودة في السوائل البيولوجية .

تتفاعل أيونات الفوسفات مع أيونات الموليبدات MoO_4^{2-} لتكوّن فوسموموليبدات phosphomolybdate $[\text{PO}_4.12\text{MoO}_4]^{3-}$. ويختزن هذا الناتج إلى مادة مجهولة التركيب ، تُدعى أزرق الموليبدينيوم molybdenum blue ، التي بدورها تُضفي اللون الأزرق على المحلول ، ويمكن استخدام عدد من العوامل المختزلة المختلفة لهذا الغرض ، وأكثرها شيوعاً هو : هيدروكبريتات هيدرازين hydrazine hydrosulfate ، و SnCl_2 ، وحامض ١ ، ٢ ، ٤ - أمينونافثول سلفونيك ، وحامض اسكوربيك ascorbic acid .

الطريقة * :

يُكْسَر البيض ، ويُستغنى عن كل من الصفار والياض ويُغسل القشر جيداً بالماء المقطر ، ثم يُجفف في الهواء لعدة أيام ، ويُسحق ذلك إلى دقائق ناعمة جداً بواسطة الهاون . ثم تُنْقَل ثلاث عينات (وزن كل منها حوالي ٢.٥٠ ر. ٠.٠٦ جم) إلى ثلاث بوتقات من الخزف ، وتوزن كل منها بالضبط ، وتُحرق على ٧٠٠ م في فرن لافع لمدة حوالي ١٦ ساعة . ثم تُبرد

* من الممكن أن نؤخذ عينة مجهولة سوى على شكل سائل آخر بجري تركيزها مجهولاً من ٢ في دورق قياسي حجمي ، وذلك كالأخذة من عينة قشر البيض

هذه البوتقات ويُضاف بعناية لكل منها ٢ مل ماء ، و ١ مل من ١٢ ص HCl . وعندما يذوب الجزء المتبقي بعد الحرق يُنقل المحلول إلى دورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل ويُخفف حتى الحجم المطلوب .

وَيُنقل من المحلول المعالج السابق ٥٠٠ مل ، إلى دورق قياس حجمي سعته ٥٠ مل ، ويُضاف له بعناية مع التحريك ٥ مل من محلول موليبدات الصوديوم و ٣ مل من محلول العامل المختزل ، ثم يُخفف الخليط إلى الحجم المطلوب ، ويُترك جانباً لمدة لا تقل عن ٦ دقائق ليتكوّن اللون (يجب أن يكون الوقت الذي يعطى لتكوّن اللون واحداً في حالة المحلول المجهول والمحاليل القياسية) ثم يقرأ الامتصاص عند ٦٦٠ نانومتر ، ويُحضر المحلول الضابط باستخدام كل الكواشف المستخدمة في حالة المحلول المجهول ما عدا العينة المجهولة نفسها

وَيُحضر محلول الموليبدات بإذابة ١٢٥ جم من موليبدات أمونيوم في حوالي ١٠٠ مل ماء ، وإضافتها إلى ١٥٠ مل من محلول ٥ ص H_2SO_4 ، ويُخفف المحلول الناتج إلى ٥٠٠ مل وتُخلط مكوناته جيداً ، ويُنقل هذا المحلول مستقراً إذا حُفظ في وعاء مقفل .

وَيُحضر محلول الكاشف المختزل بإذابة حامض أسكوربيك في الماء بنسبة ١ جم / ١٠٠ مل .

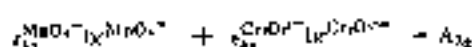
وَيُحضر منحى التعبير بتخفيف المحلول القياسي الذي يحوي ٢٠٠ مجم / لتر (يجب أن يحوي هذا المحلول ٨ مل HCl مركز / لتر) . والكواشف الممكن استخدامها لتحضير محلول الفوسفور القياسي هي : NaH_2PO_4 ، KH_2PO_4 ، K_2HPO_4 ، $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.
احسب ملجرامات P / جم من قشر البيض الواحدة .

٢٨ - تعيين كل من البيرمنجنات والدايكرومات في خليط بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المرجع : الفصول : الثالث ، الثاني عشر ، السابع عشر ، التاسع عشر ، الثلاثون .

مقدمة :

إذا حصل وكان مكوّنات أو أكثر من مكوّنات مخلوط يتصّان على طولين موجيين مختلفين ، فمن الممكن أن يُعَيّن تركيزهما بطريقة القياس الطيفية الضوئية ، مع أن طيفي امتصاصهما يتداخلان بعضهما مع بعض . وسبب ذلك أن قيم امتصاص المكونات المختلفة عند طول موجي معيّن تكون جمعية . هذا ويجب أن تُجرى عملية القياس على طولين موجيين مختلفين إذا احتوى الخليط على مكوّنين فقط ، أما إذا احتوى على ثلاث مكوّنات ، فتؤخذ القياسات عند ثلاثة أطوال موجية وهكذا . وتكتب معادلة قانون بير المقابلة لكل قيمة من قيم امتصاص المخلوط المقاسة عند طول موجي معيّن . وبمعرفة قيم الامتصاصات absorptivities لكل مكوّن من المكونات عند كل طول موجي يتم عليه القياس ، يمكن حل المعادلات آنياً والحصول على تركيز كل من المكونات . وتكتب المعادلات التي تنزم لهذا الغرض (يجب أن يشتق الطالب هذه المعادلات ، (انظر الفصل ١٩) كما يلي :



ومع أن القياسات في هذه التجربة تُجرى في منطقة العليق المرئي إلا أن الطريقة العامة تنطبق على القياسات في كل من المناطق فوق البنفسجية وتحت الحمراء .

الطريقة :

تُرَوَّد محاليل قياسية لكل من $K_2Cr_2O_7$ (٠.٠٠٣ ص) و $KMnO_4$ (٠.٠٠٢ ص) حُضِرَت في محلول ٢٥ ص H_2SO_4 . حُضِرَ محاليل مُخَفَّفة من كل من هذين المحلولين باستخدام محلول ٢٥ ص H_2SO_4 للتخفيف ، ثم سُجِّل قيمة الامتصاص لكل من هذه المحاليل مع تغيير الطول الموجي ، وإذا تَمَّ ذلك يدوياً فَيُؤْخَذ العدد الأكبر من القراءات حول الطولين الموجيين ٤٤٠ و ٥٤٥ نانومتر .

يُحصل على المحلول المجهول من المشرف ، مزوداً في دورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل ، ثم يُخَفَّف إلى الحجم المطلوب باستخدام محلول ٢٥ ص H_2SO_4 . وتُسَجَّل قيم الامتصاص عند ٤٤٠ و ٥٤٥ نانومتر . ويكون المحلول الضابط في جميع القياسات ٢٥ ص H_2SO_4 . احسب منجرامات Cr و Mn / مل من ١٠٠ مل المحلول المجهول .

ومن الممكن تحويل هذه الطريقة لتعيين كل من Cr و Mn في عينة من الفولاذ ، وسيعطي المشرف التعليمات الخاصة بإذابة هذه العينة وأكسدة كل من Cr و Mn إلى الصورتين MnO_4^- و $Cr_2O_7^{2-}$ (انظر التجربة ٢٤) .

٢٩ - تعيين الجلوكوز في الدم ودراسة أثر المتغيرات على هذه الطريقة

المراجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون.

المقدمة :

إن الأسلوب النضحي العملي الذي تتطلبه غالباً طرق التحاليل الطبية هو عملية تحويل العينة مجهولة التركيز إلى أحد الأشكال الملونة ، ويتبع ذلك قياس الامتصاص للمصنف المُكوَّن ، ثم يُعَيَّن تركيز المادة بواسطة منحني التعبير . وكثير ما تكون الطريقة الكيميائية لتكوين اللون غير مفهومة ، لذا فإن المتغيرات العملية يجب أن تُضبط بعناية وتكون ممكنة الاستفادة وذلك حتى تكون النتائج التي يُستحصل عليها دقيقة وصحيحة القياس . والطريقة الموصَّعة في هذه التجربة هي الطريقة الطبية لتعيين الجلوكوز في الدم ، وسيتبين من هذه التجربة نوع الضوابط العملية اللازمة في تجارب التحاليل الطبية .

الطريقة :

استخدم ماصة ميكروية كنقل ٩٠ ميكرو لتر من الدم إلى انبوب اختبار ميكروني ، وأضف لها ١٠٠ ميكرو لتر من محلول ٣٪ حامض ثلاثي اسيتيك - اخلط جيداً باستخدام آلة نلرج vibrator وأترك المحلول بضع دقائق حتى يروق ، وعالجه بالطرد المركزي (centrifuge) لفترة من الزمن - ثم انقل ٤٠ ميكرو لتر من السائل الطافي (supernatant liquid) إلى انبوب اختبار ميكروني آخر مستخدماً ماصة ميكروية . أضف ٢٠٠ ميكرو لتر من كاشف أرثو - تولويدين* . اغلَقْ

* يُضَفَّر هذا الكاشف بـ ٢٧٠ جم ثيوريوريا ، و ١٠٠ مل أرثو - تولويدين في ٩٠ مل حامض اسيتك جليدي .

الأنبوب جيداً بواسطة غشاء بارافيني parafilm واغمسة في ماء يغلي لمدة ثمان دقائق بالضبط ، انقل الأنبوب من الماء وبرودة بسرعة تحت ماء الصنبور ، وانتظر لمدة عشر دقائق أخرى ثم قس مقدار امتصاص هذا المحلول باستخدام خلية ميكرونية عند طول موجي ، ٦٣٠ نانومتر .

حضّر محلول الجلوكوز القياسي بإذابة ١٠٠ رجم جلوكوز جاف في محلول ١٠٠ مل مُشبع بحامض بنزويك ، ثم انقل ١٠ ميكرو لتر من هذا المحلول وعالجها بالطريقة نفسها التي عولجت بها عينة الدم . وقس قيمة امتصاص المحلول القياسي ، واحسب تركيز الجلوكوز (حجم جلوكوز / ١٠٠ مل دم) في عينة الدم الأصلية
أثر المتغيرات العملية على التجربة :

بعد اجراء هذه التجربة ، يتضح أن عدداً من المتغيرات العملية يمكن أن تؤثر على تعيين كمية الجلوكوز في الدم ، صمّم مجموعة من التجارب توضّح بها الإجابات على أسباب وجوب احتواء طريقة عمل التجربة على المتطلبات التالية :

- ١ - لماذا يجب غمس أنبوب الاختبار في ماء يغلي لمدة ثمان دقائق بالضبط بعد إضافة الكاشف الذي يُكوّن اللون ؟
 - ٢ - لماذا يجب تأخير القياس الطيفي الضوئي عشر دقائق بعد تبريد العينة بماء الصنبور ؟
 - ٣ - لماذا يُقاس الامتصاص عند طول موجي ٦٣٠ نانومتر ؟
 - ٤ - ما مدى تركيز أرثو-تولويدين المطلوب هذه التجربة .
- يجب أن تناقش هذه التجارب مع المسؤول عن المختبر قبل البدء بها . ويمكن إجراء التجربة على كميات بالمليلترات إذا كانت الأدوات الميكرونية غير متوفرة . كذلك يمكن استبدال عينة الدم بعينة جلوكوز .

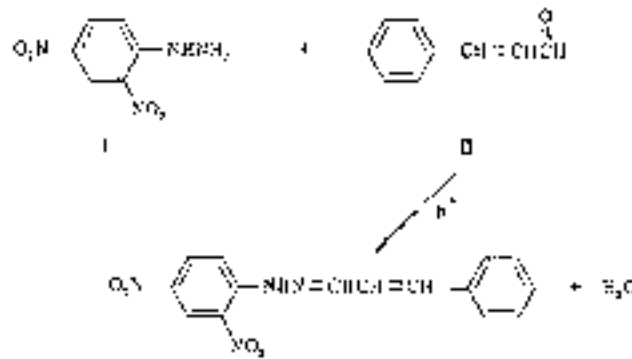
٣٠ - تعيين الألدهيدات والكيّنونات بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المراجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون .

مقدمة :

هناك العديد من التفاعلات التي يمكن استخدامها لتحويل المركبات العضوية إلى أحد مشتقاتها التي تختص في منطقة الطيف المرئية . وكل هذه التفاعلات تقريباً لا تكون خاصة ، بمركب عضوي واحد بل لكل المركبات التي تحتوي على مواضع التفاعل نفسها . ولكن سرعة هذه التفاعلات تختلف من مركب لآخر ، وتناثر في الغالب بالصفات التركيبية الأخرى الموجودة في الجزيء .

وتبين هذه التجربة نموذجاً لتكوين إحدى مشتقات مركب عضوي ، ثم تعيين هذا المركب كميّاً بقياس الامتصاص في محلول . وتتوقف عملية توليد اللون على التفاعل الذي يتم بين كل من ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين ، ١ ، ومركب الكاربونيل المراد تعينه ، وذلك في وسط حامضي . وسبعين مركب سينمالدريد ، 11 في هذه التجربة ، ويكون تفاعل تولد اللون على النحو التالي :



ويُستخدَم هذا التفاعل روتينياً في تعيين الألدهيدات والكيتونات بالإضافة إلى العديد من الستيرويدات

Steroids

الطريقة :

يُحضَّر محلول ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين (2,4-DNP) بإضافة ١ سم منه ويضع قطرات من HCl المركز إلى ١٠٠ مل MeOH ثم التسخين تحت مكثف رادّ refluxing لمدة حوالي ساعتين حتى يذوب المركب . ومن الممكن أن يظل هذا المركب مستقرّاً لعدة شهور إذا أُحْكِم إغلاق الإقاء الذي يحتويه جيداً ، أما إذا لم يُغلق جيداً فيجب استخدامه على مدى فترة أسبوع إلى أسبوعين .

وسيزوّد مشرف المختبر مادة سينالدهيد المجهولة التركيز في ورق قياس حجمي سعة ٢٥ مل ، ويجب أن تُخفف هذه العينة إلى الحجم المطلوب بكحول الميثيل MeOH . ثم يُنقل منها ٥ مل بالضغط وبناية إلى أنبوب اختبار كبير ، ويضاف لها ١ مل من كاشف ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين ، وقطرتين من HCl المركز . ويُغْمَس أنبوب الاختبار في ماء يغلّي ، ويُسخَّن بعناية لمدة حوالي ١٠ دقائق ، وبعد تبريد المحلول (يجب أن يكون قاتم اللون) يُنقل إلى ورق قياس حجمي سعة ٢٥ مل ويُغْمَس أنبوب الاختبار بكحول الميثيل ويُضَف الغسيل إلى المحلول الأصلي في ورق القياس الحجمي ، ثم يُضاف له ٥ مل من ١٠% NaOH المحضَّر في ٨٠% MeOH ، ويُخفف المحلول الكلي إلى الحجم المطلوب بواسطة MeOH . يجب أن يكون لون المحلول أحمر غوري . وبعد ذلك يُقاس مقدار امتصاص هذا المحلول عند ٤٨٠ نانومتر . ويُحضَّر منحنى التعبير بالطريقة نفسها التي عوّجت بها العينة المجهولة ، وذلك بتخفيف محلول سينالدهيد قياسي (١ × ١٠^{-٦} م) يزوّد مشرف المختبر . يجب أن تتم القياسات باستخدام محلول ضابط يحوي جميع الكواشف المستخدمة ما عدا الألدريد المجهول .

احسب ملجرامات سينالدهيد لكل من المحلول الأصلي المجهول ، كذلك احسب الامتصاصية الجزئية للمادة الناتجة عن التفاعل سينالدهيد - ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين .

٣١ - تعيين الصوديوم في عدد من العينات المختلفة بطريقة قياس شدة ضوء اللهب Flame photometry
المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، العشرون، الثلاثون.
مقدمة :

كان يُعَيَّن الصوديوم (وكذلك البوتاسيوم وبقية الفلزات القلوية) بطرق طويلة ومُرَهقة وذلك قبل اكتشاف طريقة قياس شدة ضوء اللهب واستخدامها في التطبيقات العملية . وعموماً ، فإن طرق القياس بالمعايرة الحجمية وطرق القياس الوزنية محدودة بعدد قليل من الكواشف ، وبالمقابل فإن طرق القياس اللهبية تعطي نتائج أسرع وأدق ، ويمكن تطبيقها لتعيين كميات نزرية بالإضافة إلى التراكيز نصف الميكروية . وتُستخدَم طرق اللهب هذه بشكل روتيني في الصناعة والمختبرات الكيميائية لتعيين الصوديوم والبوتاسيوم وعدد من الفلزات الأخرى . وفي هذه التجربة سيُحضَر منحني تعبير يربط شدة الضوء المنبعث بدلالة تراكيز الصوديوم المقابلة . ويستخدم هذا المنحني لتعيين مقدار ما تحتويه عينات مجهولة عدة من الصوديوم . (يستخدم في التحاليل الطبيعية طريقة إضافة مادة قياسية داخلياً internal standard method إذ يستخدم الليثيوم مثلاً لتعيين الصوديوم و (أو) البوتاسيوم في كل من الدم والبول والسوائل البيولوجية الأخرى) .

الطريقة :

يُحضَر محلول الصوديوم القياسي بإذابة عينة موزونة بالضغط (حوالي ٢٣ رجم) من كربونات الصوديوم القياسية الأولية في كمية قليلة من HCl المخفف ، ثم يخفف المحلول الناتج إلى لتر واحد في دورق قياس حجمي (يحتوي هذا المحلول على حوالي ٠١ رجم Na لتر أو ١٠٠ جزء في المليون Na) . (عليك أن تُصَفِّفَ الأحماض إلى الكربونات بعناية حتى لا يحدث أي خسارة منها نتيجة ت حدوث الفوران) . حضّر بعد ذلك مجموعة من المحاليل القياسية التي تُحوي ٤ ، ٧ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٥ ، ٤٠ جزء في المليون Na وذلك بتخفيف محلول الصوديوم القياسي الأصلي . ثم خذ قراءة شدة انبعاث اللهب عند طول موجي مقداره ٥٨٩ نانومتر ست مرات متتالية لكل محلول من المحاليل الستة وذلك وفقاً لتعليمات مشرف المختبر . عالج نتائج القياسات لكل من المحاليل الستة بالطرق الإحصائية البسيطة ثم ارسم منحني التعبير بيانياً .

هذا ، وسيقوم المشرف بتزويد محلول الاختبار الذي يجب أن يُخفف كميّاً حتى تصبح قيمة شدة الانبعاث الناتجة عنه في مدى منحني التعبير . كذلك يجب تعيين ما يحتويه ماء الصبورة من صوديوم أيضاً ، فس شدة الانبعاث الناتجة عن كل عينة ماء ست مرات ، وعالج النتائج بالطرق الإحصائية البسيطة .

ويمكن تعيين الصوديوم أيضاً في العينات البيولوجية بالطريقة نفسها . فمثلاً ، يحتوي المصل في الحالة الطبيعية على ١٣٨ - ١٤٩ ملي مول Na / لتر ، بينما يتفاوت مقدار ما يحتويه البول من الصوديوم في مدى واسع (يفرض الشخص الطبيعي حوالي ٧٥ - ٢١٠ ملي مول صوديوم كل ٢٤ ساعة) . ولا يلزم معالجة لعينات البول والمصل في هذه الطريقة . ولهذا يُؤخذ مقدار من أي منهما ويخفف بالماء بحيث تكون قراءة شدة الانبعاث الناتجة عنه في مدى منحني التعبير .

يجب أن يُعبر عن تراكيز الصوديوم في المحاليل المجهولة بالجزء في المليون على صورة صوديوم ، وأما في العينات البيولوجية فيجب التعبير عنها باللي مول/لتر من العينة

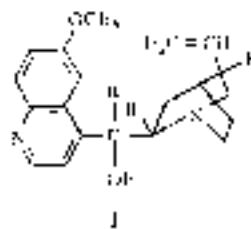
متغيرات يجب اعتبارها وضبطها : تعمل المتغيرات التالية على اختلاف شدة الانبعاث المتوقعة الناتجة عن عينة الصوديوم في اللهب :

- ١ - حدّد أفضل قيمة لعرض الفتحة slit width بملاحظة تغيّر شدة الانبعاث بدلالة عرض الفتحة .
- ٢ - حدّد أفضل نسبة بين كمّي الوقود والأكسجين وذلك بالمحافظة أولاً على ثبات سرعة انسياب الوقود ، وتغيير سرعة انسياب العامل المؤكسدة أثناء تزييد nebulizing محلول الصوديوم الذي تركيزه ١٠ جزء في المليون خلال اللهب ، ثم تثبت سرعة انسياب العامل المؤكسدة وتغير سرعة انسياب الوقود . ارسم بيانياً شدة الانبعاث الناتجة من محلول الصوديوم مع كل من سرعة انسياب الوقود والعامل المؤكسدة وحدّد أفضل نسبة ممكنة .

٣٢ - تعيين الكينين Quinine بطريقة قياس الفلورة

المرجع : الفصول الثالث، الحادي عشر، السابع عشر، الثلاثون.
مقدمة :

تتضمن معظم تطبيقات الفلورة في الكيمياء غير العضوية ، تعيين الأيونات الفلزية على صورة مركبات عضوية منفلورة . أما في الكيمياء العضوية ، فهناك أنواع عديدة من الجزيئات العضوية التي تنفلور أو يمكن أن نحول إلى جزيئات منفلورة . وهناك ثلاثة أنواع من الجزيئات العضوية التي تعين في الصناعات الصيدلانية بشكل روتيني وهي : ريبوفلافين riboflavin (فيتامين B₂) ونيامين thiamine (فيتامين B₁) وكينين ، Q . وتتوفر الطرق التفصيلية لتحليل الثلاثة في دستور الأدوية الأمريكي United States Pharmacopoeia ، وفي كتاب الوصفات الطبية الوطني الأمريكي National Formulary .



الطريقة :

تشابه طريقة معالجة المحلول المجهول مع طريقة تحضير منحني التعبير من المحاليل القياسية ، ونحضر محلول كينين القياسي بإذابة ٠.١٠٠ جم كينين في محلول ٠.٠٥ ص H_2SO_4 وذلك في دورق قياس حجمي سعته ١ لتر ، ونُخفّف المحلول الناتج إلى الحجم المطلوب بواسطة محلول ٠.٠٥ ص H_2SO_4 .

نؤخذ ١٠ مل بالضبط من المحلول القياسي ونُخفّف إلى لتر واحد في دورق قياس حجمي وذلك بواسطة ٠.٠٥ ص H_2SO_4 . ثم يؤخذ من هذا المحلول حجم مختلف مقياساً بالضبط في المدى من ١٠ إلى ٦٠ مل وتُنقل إلى دوارق قياس

حجمية سعة كل منها ١٠٠ مل ، وتُخفف بعد ذلك إلى الحجم المطلوب بمحلول ٠.٥ ص H_2SO_4 نفسه ، ثم تُقاس شدة التفور الناتجة عن كل من هذه المحاليل عند طول موجة فلورة مقدارها ٨٠ نانومتر . سيُزوّد مشرف المختبر طريقة استخدام مقياس الفلورة .

يُعطى المحلول المجهول في دوارق قياس حجمية سعة ١٠٠ مل ، ويجب تخفيفه إلى الحجم المطلوب بمحلول ٠.٥ ص H_2SO_4 . عين تركيز هذا المحلول بقياس شدة تفوره واستخدام منحني التعيير . احسب ملجرامات الكيتين لكل لتر من المحلول المجهول .

٣٣ - تفسير الأطياف في منطقة الأشعة تحت الحمراء

المراجع :

أ - "Sadtler Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.

ب - C. E. Melean, "Elementary Infrared Spectroscopy", Macmillan, New York, 1963.

ج - R. Silverstein and G. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York, 1967.

د - الفصل الثامن عشر

الطريقة :

احصل على مجموعة من الأطياف تحت الحمراء الخاصة بمركبات متعددة . واستخدم هذا الكتاب والمراجع المبينة أعلاه للتعرف على المجموعات الوظيفية في كل طيف منها . افترح التراكيب الممكنة لجزيئات كل مركب من المركبات المعطاة .

٣٤ - فصل الميثيلين الأزرق والفلوريسين بواسطة كروماتوجرافيا العمود

المراجع : الفصول الثاني والعشرون والثالث والعشرون والثلاثون .

مقدمة :

كروماتوجرافيا العمود هي وسيلة يمكن تطبيقها لفصل العديد من المخاليط المعقدة . وفي هذه التجربة ، سيفصل الميثيلين الأزرق والفلوريسين ، وسلاحظ تأثير عامل النصفية الشاذية .

الطريقة :

خُصّر سائلا طينيا مكون من ٢٥ جم من الألومينا (متعادلة ١٠٠-٢٠٠ شبكة mesh) في الكحول الإيثيلي . وبعد وضع سدادة من زجاج الصوف في نهاية عمود الكروماتوجرافيا (قطر العمود ٢ سم × ٢٥ سم طولاً) صب السائل مع

اغلاق فتح الصنبور لازالة فقاعات اقواء . وعندما تستقر الالومينا مع الايثانول يحف ، حتى يصل الى مدى بوصة واحدة من اعلى العمود ، ولا تترك العمود يحف في اي وقت .

حضر خليطاً جافاً باذابة ٥ جم من كل من الميثيلين الازرق والفلوريسين (ملح الصوديوم) في ٥ مل من الكحول الايثيلي . دع السائل في العمود ينصفى الى حوالي ١ مم من قمة الالومينا . بعد ذلك ، اوقف سريان السائل ثم اصف بعناية محلول الصبغة الى اعلى العمود بواسطة قطارة . اترك المادة تمر في العمود بالتصفي حتى يصبح المحلول في مدى ١ مم من الالومينا . اصف ٢ مل الكحول الايثيلي وحرف الى الارتفاع المناسب مرة اخرى . املا الانبوبة بالكحول الايثيلي وافصل بالتصفي الميثيلين الازرق من العمود . اجمع محلول التصفية في انابيب سعة كل منها ٥ مل .

بعد ان يجمع الميثيلين الازرق رتب التركيز النسبي لكل انبوبة (من عمق اللون الازرق) من ١ الى ١٠ . ارمم العلاقة بين التركيز النسبي لكل انبوبة ورقم الانبوبة للحصول على كروماتوجرام

كرر التجربة باستعمال (٥٠٪ ماء و ٥٠٪ كحول ايثيل) و ١٠٠٪ ماء كعوامل فصل بالتصفي . قارن النتائج للعوامل الثلاثة .

٣٥- المعالم المؤثرة في فصل خليط هيدروكربوني

المرجع : الفصل الثاني والعشرون والرابع والعشرون والثلاثون .

مقدمة :

- * قد تكون طريقة كروماتوجرافيا الغاز افضل طرق الفصل المطورة حتى هذا التاريخ . ولكن الطريقة تتضمن الوصول الى افضل المعالم المعنية التي تؤثر مباشرة على فصل المخاليط . وفي هذه التجربة سيعين تأثير درجة حرارة العمود وتدفق الغاز الناقل على فصل مجموعة من الهيدروكربونات .

الطريقة :

حضر ٥ مل من خليط من البنزين والهكسان والهيبتان (١:١:١) وضعه في انبوبة مجهزة بنظام مطاطي . وباستعمال العمود المناسب (٦ قدم ، ١٠٪ SE30 ، ١٠٪ OV-17 ، او ١٠٪ tri-n-cresyl phosphate) اضبط المعالم التالية على جهاز كروماتوجراف الغاز :

١ - درجة العمود ، ٦٠ م° .

٢ - درجة حرارة متقد المحقق ، على الاقل ١٥٠ م° .

٣ - درجة حرارة المكشاف ، على الاقل ١٥٠ م° .

٤ - معدل تدفق الغاز ، ٦٠ سم^٣/دقيقة .

بعد ان يصل الجهاز الى حالة الاتزان ، احقق ٢ ميكرو لتر (2μl) من عينة خليط الهيدروكربونات . عين نقطة الحقن على ورقة المسجل ، واطرك المكونات الثلاثة لتتصفي (تخرج من العمود) . كرر نفس التجربة بدرجة حرارة عمود ٩٠ م° ،

و ١١٠م ، و ١٢٥م ، و ١٥٠م مع ابقاء معدل التدفق ثابتا عند ٦٠ سم^٣ / دقيقة . غُيِّرَ أية درجة هي الافضل (الدرجة التي يتم عندها الفصل في اقل فترة زمنية) واضبط عند هذه الدرجة . احصل على كروماتوجرامات الخليط الهيدروكربونات بمعدل تدفق الغاز عند هذه القيمة

احضر من المدرس خليطا مجهولا يحتوي على واحد ، او كل الهيدروكربونات ، أحضرن ٢ ميكرو لتر من العينة وعين كفيها ما يتكون منه الخليط . من مساحات القمم عين النسبة المئوية لكل مكون (يمكن تعيين استجابة المكشاف لكل مكون باستخدام خليط ١ : ١ : ١ من الهيدروكربونات) .

٣٦ . فصل الاحماض الامينية بواسطة كروماتوجرافيا الورق

المرجع : الفصول الثاني والعشرون ، الخامس والعشرون ، الثلاثون .

مقدمة :

تستعمل كروماتوجرافيا الورق كوسيلة لفصل مخاليط معقدة من الادوية وايونات المعادن ، والاحماض الامينية ، والنسبغات ، بتحدد تطبيقها فقط بعدد الاوراق ومفاعلات التصفية المتوفرة .

ويعتبر فصل الاحماض الامينية احد التطبيقات التقليدية لكروماتوجرافيا الورق . تُبَقِّعُ العينة على الورقة وتوضع في المحلول . ثم توضح رؤيتها بالتفاعل مع مفاعل التنهيدرين ninhydrin لتكون لونا ارجوانيا ، او بيا . يتم التعرف النوعي بحساب قيم R_f لكل بقعة . كما يمكن التمييز الكمي بمقارنة شدة اللون مع المقاييس .
الطريقة :

حُضِرَ محاليل تحتوي على ١٠٠ جم / ١٠٠ مل من كل من الفالين valine والثريونين threonine والجليسين glycine والسستين cystine والايسولوسين isoleucine . شغل لوح التسخين الى درجة الحرارة المطلوبة . احضر صحيفة من ورق الكروماتوجرافيا ٨ بوصة × ١٠ بوصة من المدرس وضع عليها ٦ دوائر صغيرة على مسافات متساوية من القاع بواسطة قلم رصاص (على الحافة ١٠ بوصة) . لا تمسك الورقة بيدك لان الاحماض الامينية تنتقل الى الورقة . (يجب استعمال قفازات جراحية او ملاقط في هذه التجربة) اكتب على الورقة في قممتها اسم كل واحد من الاحماض الامينية الخمسة وبين موقع المجهول السادس .

ضع ثلاث قطرات صغيرة من حامض اميني على دائرة وجفف بعناية على لوح التسخين بعد اضافة كل قطرة .

كرر ما سبق . لكل حامض اميني (٣ قطرات على كل دائرة) . احضر الخليط المجهول من الاحماض الامينية من المدرس ويقع الدائرة الاخيرة (٣ مرات) .

اطوا الصحيفة الورقية في محبار (يجب ان تكون جميع التيقع في القاع) ودبّس القمة والقاع . ضع في كأس سعة ٨٠٠ مل خليطا من ٩٥٪ كحول ايثيلي ٥٪ ماء ناعم بقراب ١/٤ بوصة وغط الكأس بـ زجاجة ساعة . اترك المحلول ليصل لحالة التوازن (حوالي ١٠ دقائق) وانتقل الورقة من المخبر الى الكاس . ضع غطاء على الكاس واسمح لعامل التصفية ان يرتفع لمسافة ٦ بوصات . ارفع الورقة من الكاس وفي الحال ضع علامة بين موقع مقدمة المذيب بواسطة قلم رصاص .

بعد تجفيف الكروماتوجرام ، رش الورقة بمحلول ٠.٢ ٪ محلول نيتريدن في الماء المشبع بكحول البيونيل butyl alcohol . جفف الكروماتوجرام فوق لوح التسخين حتى تظهر البقع الملونة .
احسب قيم R_f لبقع الاحماض الامينية والمجهول . عرف نوعيا تركيب المجهول .

٣٧- فصل الفيتامينات بواسطة كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة .

المراجع : الفصول الثاني والعشرون ، الخامس والعشرون ، الثلاثون .

مقدمة :

تعتبر طريقة كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة ، عمليا ، طريقة فعالة لفصل المخاليط المعقدة . وبصورة خاصة : فقد استخدمت هذه الطريقة للتعرف على الشوائب في صيغ الجرعات الصيدلانية ، وللتعرف وفصل الادوية غير المشروعة ، وللفصل المخاليط العضوية المصنعة .

وتشبه كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة كروماتوجرافيا الورق في ان العينة تبقع على صحيفة مغطاة . وبالتالي تفصل العينة بالنصفية التساعية ويتم التعرف عليها بتفاعل كيميائي يؤدي الى تكون لون اوا الى التظور . ويتم التعرف على الخليط كينيا بحساب قيم R_f للبقع . وكما تعين البقع بشدة الوميض الفلوري او شدة وضوح لون المركب على الصفيحة . وتطلب كل طريقة تحضير مقاييس .

الطريقة :

احضر من المعين ستة ألواح TLC ٣×٢٠ سم مغطاة بطبقة من السيليكاجل 10^{-4} : ١ مل من محاليل (أ) و (ب) :
جم / مل) لكن من فيتامين E ، وحمض الاسكوربيك ascorbic acid وفيتامين D₂ ، ونيكوتيناميد nicotinamide ، ونكوفيرول di-nicotinophenol ، وفيتامين A اسينات ومحلول مجهول . بقع كل لوح بأحد المحاليل مستعملا انبوبة شعرية ، دع المذيب يتبخر ، وضع الألواح في وعاء يظهر يحتوي على مخلوط ٨٠ / ٢٠ من السيكلوهكسان / ثنائي ايثيل اثير : cyclohexane / diethyl ether

دع المذيب يتحرك لمسافة تقرب من ١٥ سم ، ارفع الألواح وضع علامة على مقدمة المذيب بالقلم الرصاص . بعد ان تجف جميع الألواح ، ضع الكروماتوجرامات تحت ضوء UV قصير الموجة (٢٥٤ نانومتر 254nm) ولاحظ الفيتامينات كنقع داكنة على خلفية خضراء فلوريسية . ارسم دائرة حول كل بقعة ، احسب قيم R_f وعين تركيب المحلول المجهول .

٣٨- فصل مكوّن ثانوي في وجود مكوّن رئيسي .

المرجع : الفصول الخامس عشر، الثاني والعشرون، السادس والعشرون، الثلاثون .

مقدمة :

كثيراً ما يكون الهدف في تحليل المعادن هو تعيين المعادن المكونة الثانوية الموجودة في العينة . ويعتبر هذا النوع من التحاليل ضرورياً لأن هذه المعادن الثانوية يمكن أن تؤثر على الخواص الفيزيائية والكيميائية العامة للمعدن .

وعالماً بما يؤدي ادخال تركيز بسيط من معادن أخرى الى خواص معدنية مرغوب فيها وأخرى غير مرغوبة .

في هذه التجربة ، يفصل خليط من (Co:Zn ١:١٠) على عمود راتينج النيوبي ونعين كمية الخارصين (Zn) الموجودة في العينة بمعايرة EDTA . ولأن ظروف معايرة EDTA (انظر التجربة ٢٢) لا تسمح بمعايرة الزنك في وجود الكوبالت أو العكس . لذلك ، اذا كان الفصل غير كامل فإن النتائج تكون سيئة .

الطريقة :

يتم الحصول على العينة من المنروس في دورق محدود السعة (١٠٠ مل) ويخفف الى العلامة بواسطة ٢ ص HCl . يُخضّر العمود بخلط بعض الراتينج صيغة Dowex, Cl- ٨×١ ، ١٠٠-٢٠٠ شبكة مع حامض HCl ٢ ص ويُصب السائل الطيني في عمود زجاجي (١ سم قطراً) . (يجب ان يعاد الراتينج كسائل طيني الى ارتفاع في العمود يصل الى ٦.٥ بوصات . ويجب ان لا تلقى الزيادة من الراتينج بعداً وانما تعاد الى المنروس) . يشر امرار المحلول ٢ ص HCl خلال العمود حتى تستقر طبقة الراتينج تماماً . ثم يضبط مستوى HCl ٢ ص الى حوالي ١/٢ بوصة فوق سطح الراتينج بعد ذلك تمرر كمية من السائل مقدارها ١٠ مليلترات بالضبط بمعدل سريان ٥ ر. مل / دقيقة . ثم تعمل العينة بعناية في العمود بواسطة ٢ ص HCl ويستمر استعمال HCl كعامل تصفية حتى تتم ازالة الكوبالت ثم يغير الى ١٠ ر. ص HCl .

(لا تصب ١٠ ر. ص HCl مباشرة في ٢ ص في المستودع اعلى العمود) . ويجب مراعاة امرار حوالي ١٠٠ مل من ١٠ ر. ص HCl او ما يكفي لازالة الخارصين من العمود وجمع الفقيض الناتج في كأس . ويجب ان يكون معدل التدفق في هذه الطريقة حوالي ٥ ر. مل / دقيقة . ييخر الفقيض الذي تم جمعه بعناية الى بضعة مليلترات لازالة الزيادة من HCl ويخفف ، ثم تضبط pH الى ٦.٠ ويعامل الخارصين في المحلول بعد ذلك مع HCl تبعاً للطريقة في التجربة ٢٢ .

احسب مليجرامات الخارصين في المليلتر والمليجرامات الكمية للخارصين في المجهول .

٣٩- تعيين النحاس بطريقة القياس الوزنية الكهربائية (الكهرووزنية)

المرجع : الفصول ، الثالث ، العاشر ، الحادي عشر، الثامن والعشرون ، الثلاثون .

مقدمة :

تعد طريقة التحليل الكهربائي من أكثر الطرق صحة في القياس لتعيين النحاس . وتتضمن الطريقة بشكل رئيسي ، عملية اختزال الأيونات إلى فلز النحاس على قطب بلاتين . وبعد ترسيب الفلز من المحلول كميّاً ، يوزن المهبط وذلك لتعيين كمية النحاس المترسبة عليه .

المطوية :

تُخذ من مشرف المختبر عينة الاختبار (١٠٠ مل) بالإضافة إلى زوج من أقطاب البلاتين . نظف الأقطاب * بغسها في حامض نيتريك مركز لعدة ثواني . ثم اشطفها بالماء المقطر ، وبعد ذلك بكحول الايثيل (٩٥٪) وجففها عند ١١٠°م لمدة ١٥ دقيقة ، زن المهبط الاسطواني cylindrical cathode بعد تبريده . ثم صل القطبين مع جهاز التحليل الكهربائي . انقل بواسطة الماصة ٢٥ مل بالضغط من المحلول المجهول إلى كأس بجدران طويلة ، وأضف لها ٣١ مل من حامض الكبريتيك المركز ، و ١ مل من حامض النيتريك المركز النقي . عدّل في وضع الأقطاب ، بحيث تكون متمركزة في الكأس ، ثم أضف ماء مقطراً إلى أن يغمور المهبط ما عدا ١ سم منه تبقى فوق سطح السائل غير مضغورة . حرّك المحلول واضبط التيار إلى حوالي ٦ أمبير وذلك وفقاً لتعليمات المشرف . هذا ويستتقص شدة التيار كلما نقص تركيز أيونات النحاس . وبعد ٤٥ دقيقة من بدء عملية الترسيب الكهربائي ، أضف كمية من الماء المقطر كافية لتغطية الأقطاب كلياً ، فإذا ترسب نحاس عن المنطقة الجديدة ، اكمل عملية التحليل الكهربائي لمدة ١٥ دقيقة أخرى .

وعند اكتمال عملية الترميب ، أزح الكأس عن الجهاز (لاحظ أن يسرع التيار في السريان إلى ما بعد إزاحة الكأس) ، ثم أغلق جهاز التحليل الكهربائي ، وافصل المهبط عنه ، واشطفه بكحول الايثيل ، جففه وزنه . احب تركيز النحاس في المحلول الأصلي بالمول / لتر .

هذا ، وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام هذا الأسلوب التفتحي ، لتحليل عينة من النحاس الأصفر ، أو خام النحاس ولكن يلزم ، في هذه الحالات ، إذابة العينة ، وضبط ظروف التجربة ، قبل البدء بعملية التحليل الكهربائي . وإذا كان المطلوب في التجربة هو تحليل أحد هذه العينات ، فيقوم مشرف المختبر بإعطاء التفاصيل الخاصة بإذابتها .

٤٠ - تعيين الكادميوم بطريقة البولاروغرافيا

المراجع : الفصول العاشر، الحادي عشر، الثامن والعشرون، التاسع والعشرون.

مقدمة :

استخدام طريقة البولاروغرافيا لتعيين كميات نزرعة من عدد من الأيونات الفلزية المختلفة ، وأحد هذه الأيونات هو أيون الكاديوم . كذلك فإن أيون الكاديوم يعمل كأيون اختياري ممتاز لتقويم الخواص العملية لطريقة البولاروغرافيا ، وذلك لأن اختزاله يتم بشكل قابل للانعكاس ومحدد . وبذلك فإن هذه التجربة توضح عملية التحليل البولاروغرافي بواسطة تحنى التعيير ، كذلك المتغيرات العملية في عملية القياس البولاروغرافية .

الطريقة :

يُستخدَم محلول الكادميوم القياسي الذي يُزوِّده مشرف المختبر (يُحضَّر محلول الكادميوم الأصلي بإذابة فلز الكادميوم النقي في محلول حامضي ويُخَفَّف إلى الحجم المطلوب) لتحضير مجموعة من المحاليل القياسية تحتوي صفر، ١٠-٢، ١٠-٤، ١٠-٦، ١٠-٨، و ١٠-٩ م^٣. كذلك يجب أن يحتوي كل من هذه المحاليل الخمسة ١٠ ص و KNO₃ و ١٠ ص / جيلاتين .

♦ يجب ان يتم توليد القعاب اللاتين بعناية فائقة وذلك لأن عملية . كذلك يجب ملاحظة مكان القعاب من جهة الملك لا من جهة الامطرية حتى لا يؤثّر القعاب بتلويث الزهرة من اللذين .

يوضع كل من المحاليل الخمسة في خلية الاختيار البولاروغرافية ، ويُطرد الأكسجين بامرار غاز النيتروجين في المحلول لمدة ١٥-١٠ دقيقة . ويضبط ارتفاع عمود الزئبق حتى تُصبح سرعة جريان الزئبق حوالي قطرة واحدة كل ٥ ثواني . ثم يُسجل منحنى الاستقطاب polarogram في المدى من صفر حتى - ٢٠ فولت وذلك وفقاً لتعليمات المشرف . اختر جهداً مناسباً وجد قيم ما المقابلة لهذا الجهد في كل من المحاليل الخمسة ، وارسم بيانياً منحنى التعبير الذي يبين علاقة قيم ما عند الجهد المختار مع التراكيز المقابلة .

يُحصل على محلول الكاديوم مجهول التركيز من المشرف ، ويُخفف إلى الحد الذي تصبح عنده قيمة ما له في مدى منحنى التعبير . ويجب أن يكون تركيز كل من الألكتروليت المساند والجيلاتين مشابه لتركيزهما في المحاليل القياسية التي استُخدمت لرسم منحنى التعبير .

غير تركيز محلول الكاديوم المجهول وقيمتي كل من $E_{1/2}$ (E) . ثم ارسم منحنى الاستقطاب لمحلول يحوي تركيز ثابت من أيونات الكاديوم مرة مع تغيير زمن سقوط القطرات وأخرى بوجود ٠.١ م KCl بدلاً من KNO_3 وثلاثة بنجاب الجيلاتين . اشرح ملاحظتك على منحنيات الاستقطاب الناتجة في كل حالة .

٤١ - تعيين رايبوفلافين بطريقة البولاروغرافية

المراجع : الفصول العاشر، الحادي عشر، الثامن والعشرون، التاسع والعشرون.

مقدمة :

يُظهر مركب رايبوفلافين (فيتامين B_2) جهد نصف موجة عند ٤٧٠ فولت (مقارنة بقطب الكالوميل المشيع) في وسط محلول الفوسفات المتظم عند pH تساوي ٧.٥ . وتُستخدم موجة الاختزان البولاروغرافية هذه في التحليل الروتيني لرايبوفلافين في عدد من المستحضرات الصيدلانية . وعموماً فإن هذه الطريقة اختصاصية ، ومفيدة للتراكيز النيرة ، وخالية من التداخلات الناتجة عن المواد المائلة والمواد المستخدمة لاساعة طعم الأدوية excipient materials التي تكون موجودة عادة في المستحضرات الصيدلانية . وتعتمد هذه الطريقة على تخضير منحنى تعبير باستخدام محاليل قياسية لرايبوفلافين نقي

الطريقة :

تُحضّر المحاليل التي ستُستخدم لمنحنى التعبير وتلعيئة المجهولة بالطريقة نفسها . زن ٢٥ مجم من مادة رايبوفلافين النقية التي تُستخدم عادة للمقارنة ، وكذلك ٢.٥ جم من ساليسيلات الصوديوم ، وانقلها إلى دورق قياس حجمي سعته ٢٥٠ مل . أذيبها ، ثم خفف المحلول حتى الحجم المطلوب بالماء انقطر . (احذر من وصول الضوء إلى المحلول) انقل بواسطة المناصة ١٠، ١٥، ٢٠، ٢٥ مل من المحلول القياسي إلى دورق قياسية حجمية سعة كل منها ٥٠ مل ، ثم أضف إلى كل منها ١٠ مل من محلول منظم pH ٧.٥ (يُحضّر هذا المحلول من ٠.٥ ح أو ٦٢.٥ جم $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ و ١٠.٢ جم KH_2PO_4 في ٥٠٠ مل) . حرك المحلول وخففه حتى الحجم المطلوب وارسم منحنى الاستقطاب لكل من هذه المحاليل بعد إزاحة الأكسجين وفقاً لتعليمات المشرف . اختر جهداً مناسباً وعين قيم ما المقابلة له في كل من المحاليل الأربعة ، ثم ارسم بيانياً قيم نيار الانتشار i_d ضد تركيز (ميكروجم / مل) محلول رايبوفلافين .

وإذا كان المحلول المجهول سيعطى من المشرف ، فحفظه ، بحيث يحوي المحلول الناتج ١٪ ساليسيلات ، و١٠ جم من المحلول المنتظم pH ٧.٥ ، وحوالي ٢٠-٥٠ ميكروجرام رايبوفلافين / مل . وإذا كان المطلوب تحليل قرص من رايبوفلافين فإنه يُوزن بالضبط ، ويُسخن جيداً ، ويُقل يكامله كمياً إلى دورق قياس حجمي ، بحيث يمكن تحضير التراكيز السابقة منه . ارسم منحنى الاستقطاب للمحلول المجهول هذا ، ثم قس قيمة ϵ وعين تركيزه من منحنى المعايرة . عين تركيز المحلول المجهول معبراً عنه بالملجرام / مل ، وعبر عنه بالملجرام / مل ، وعبر عن التركيز في الأقراص بالملجرام / قرص وبالنسبة المئوية من القيمة المذكورة على القنينة .

الملاحق

APPENDIX 1

MATHEMATICAL OPERATIONS

EXPONENTS

الملحق ١

عمليات رياضية

الاسس

نُمكننا استعمال الاسس من ان نكتب العديد من الاعداد بشكل مبسط .
والامثلة :

$$10^{-1} \times 10^0 = 0.0001$$

$$10^{-2} \times 10^3 = 0.00133$$

$$10^{-6} \times 10^0 = 0.000001$$

$$10 \times 10^0 = 100$$

$$10^{-1} \times 10^3 = 0.37$$

$$10^{-3} \times 10^4 = 0.00446$$

لاحظ أنه في كل حالة يكون الاس هو عدد المنازل التي ازيلت من العلامة العشرية . وبالنسبة للاعداد الاقل من ١ ، تكون اشارة الاس سالبة ، وللاعداد اكبر من ١ تكون الاشارة موجبة .

ولأنه لمن المريح جدا ، تحويل الاعداد الى الشكل القياسي المستعمل اعلاه ، 10×10^n ، حيث ،
أ عدد اكبر من ١ فيه العلامة العشرية بعد اول رقم .

ن عدد صحيح .

ففي المثال الاول $10^0 = 1$ ون $= - 4$. تذكر ايضا انه عند ضرب اسس العشرة يُضاف الاس ، وعند قسمتها
نطرح الاسس .

اللوغاريتمات :

١ . طرق كتابة الاعداد

يمكن كتابة الاعداد على شكل كسور ، او ارقام عشرية ، او بطريقة التدوين الأسّي . وفي الكثير من
الاستعمالات الرياضية يكون لاستعمال الارقام العشرية مزايا واضحة على الكسور . والطريقة الاخرى السهلة لكتابة

عدد (خاصة الأعداد الأقل من ١ بكثير) ، هي الطريقة شبه الأسية semiexponential ، مع وضع العلامة العشرية بعد أول رقم معنوي ، والامس عدد صحيح . ويمكن تحويل عدد الى الصيغة الأسية ، بإيجاد لوغاريتم العدد ، ويكون اللوغاريتم هو الأس التالي يجب ان يرفع اليه الرقم ١٠ ليعطي العدد .

$$n = 10^a$$

(يمكن ان تكون اللوغاريتمات لأساس غير العشرة ولكن الأساس ١٠ هو الأسهل والاكثر شيوعا) . وفيما يلي بعض امثلة لعدد كتب بعدة طرق .

الكسر	العدد العشري	الصيغة النصف أسية	الصيغة الأسية
٥٠/١	٠.٥	5×10^{-1}	5×10^{-1}
—	٣١٥	3.15×10^2	3.15×10^2
—	٣١٥	3.15×10^2	3.15×10^2
—	٠.٠٠٣١٥	3.15×10^{-4}	3.15×10^{-4}

وكثيرا ما يلزم في الكيمياء ، ان نحول عددا من الصيغة العشرية او الصيغة نصف الأسية الى الصيغة الأسية (اي توجد (لو العدد) . كذلك ، ينزم ايضا ان يكون يمكننا تحويل عدد من الصيغة الأسية الى العشرية او الصيغة نصف الأسية .

٢ - كيف توجد لوغاريتم عدد

أ - اكتب العدد ، ن في صيغة

$$n \times 10^a$$

حيث ن هو العدد مكتوبا حيث تكون العلامة العشرية بعد أول رقم معنوي ، س هي عدد صحيح يساوي عدد المواقع التي يجب ان تحركها العلامة العشرية . وعندما تنقل العلامة العشرية الى اليمين تكون س موجبة ، وعندما تنقل العلامة العشرية الى اليسار ، تكون س سالبة . امثلة :

العدد ، ن	العدد في الصيغة ، $n \times 10^a$
١٤٣	1.43×10^2
١٤٣	1.43×10^2
٢٩٥	2.95×10^2
٢٩٥	2.95×10^2
٢٩٥	2.95×10^2

ب - اوجد لوغاريتم $\bar{n}$ (الجزء العشري من لوغاريتم $\bar{n}$) من جدول اللوغاريتمات او مسطرة حاسبة بايجاد لوغاريتم $\bar{n}$ في الجدول مهملاية ارقام عشرية في $\bar{n}$. والقيمة الموجودة في جدول اللوغاريتمات بالعلامة العشرية قبل اول رقم (بما في ذلك الصفر) هو لوغاريتم $\bar{n}$. ويعطي لوغاريتم العدد الاصيل $\bar{n}$ بالعلاقة

$$\bar{n} = \text{س} + \text{لون}$$

امثلة :

العدد : $\bar{n}$	لون
١٤ر٣	١ + لو ١٤٣ر = ١ر١٦
١٤٣	٢ + لو ١٤٣ر = ٢ر١٦
٠ر٢٩٥	- ١ + لو ٢٩٥ر = - ٠ر٥٣
٠ر١٠٢٩٥	- ٣ + لو ٢٩٥ر = - ٢ر٥٣
٢ر٩٥	صفر + لو ٢٩٥ر = ٠ر٤٧

٣ - كيفية ايجاد قيمة عدد عند معرفة لوغاريتمه

أ - العلاقات . نفرض ان لدينا عددا صحيحا او عددا بالصيغة العشرية ، $\bar{n}$ الذي يساوي $\bar{n}$ اذا كتب بالصيغة الاسية .

$$\bar{n} = ١٠^{\bar{n}}$$

$$\text{لون} = ١$$

$$\bar{n} = \text{مقابل لوغاريتم } \bar{n}$$

اي انه تحول الصيغة الاسية للعدد الى صيغته العشرية (او الصيغة نصف الاسية) . ولنفعل ذلك يجب ان توجد مقابل اللوغاريتم للاس $\bar{n}$.

ب - لايجاد مقابل اللوغاريتم للاس $\bar{n}$. اكتب $\bar{n}$ في الصيغة $\bar{n} + \text{س}$ (عدد عشري + عدد صحيح بياني) . عندما تعمل ذلك $\bar{n} = \text{مقابل لوم } \bar{n} \times ١٠^{\text{س}}$

اذا كانت $\bar{n}$ سالبة ، اكتب $\bar{n} + \text{س}$ بحيث تكون $\bar{n}$ موجبة وس سالبة .

أ	$\bar{n} + \text{س}$	$\bar{n}$
٢ر٩٥	٢ + ٠ر٩٥	٨ر٩ × ١٠ ^٢
٤ر٣١	٤ + ٠ر٣١	٢ر٠ × ١٠ ^٤
٠ر٥٠	٠ + ٠ر٥٠	١ × ٣ر١٥ = ٣ر١٥
- ٠ر٥٠	- ١ + ٠ر٥٠	٣ر١٥ × ١٠ ^{-١}
- ٤ر٣١	- ٥ + ٠ر٣١	٥ر٠ × ١٠ ^{-٥}
- ١٠ر١٩	- ١١ + ٠ر١٩	٦ر٥ × ١٠ ^{-١١}

(يمكن إيجاد مقابل لوم باستعمال جدول اللوغاريتمات لإيجاد العدد الذي له لوغاريتم يساوي م . وإذا وجد جدول لمقابلات اللوغاريتمات يمكن أن يستعمل لإيجاد مقابل لوم مباشرة .

٤ - عمليات حسابية تتضمن اعداد أسية

أ - الضرب والقسمة . لضرب عددين أسيين أو أكثر ، اجمع الأسس . ولقسمة عدد أسّي على آخر نطرح الأسس .
الأمثلة :

$$^{2}١٠ = ١٠ \times ^{1}١٠$$

$$^{3}١٠ = ^{2}١٠ \times ^{1}١٠$$

$$^{1-}١٠ = ^{2}١٠ \times ^{3-}١٠$$

$$^{49}١٠ = ^{13}١٠ \times ^{12}١٠ \times ^{14}١٠$$

$$^{2}١٠ = \frac{^{5}١٠}{^{3}١٠} , ^{8}١٠ = \frac{^{9}١٠}{^{3-}١٠} , ^{1}١٠ = \frac{^{2}١٠}{^{1}١٠} , ^{50-}١٠ = \frac{^{5-}١٠}{^{49}١٠}$$

ب - إيجاد جذر عدد أسّي ، أو رفع عدد أسّي الى قوة

لرفع عدد أسّي الى قوة . نضرب الأس $\times$ القوة المرفوع اليها .
أمثلة :

$$^{3}١٠ = \frac{1}{\sqrt[3]{}}(^{1}١٠) = ^{1}١٠ \sqrt[3]{} \quad ^{4}١٠ = ^{2} (^{2}١٠)$$

$$^{1}١٠ = \frac{1}{\sqrt{}}(^{2}١٠) = ^{2}١٠ \sqrt[2]{} \quad ^{2-}١٠ = ^{2} (^{3-}١٠)$$

$$^{17-}١٠ = \frac{1}{\sqrt[7]{}}(^{242-}١٠) = ^{242-}١٠ \sqrt[7]{} \quad ^{9}١٠ = ^{3} (^{3-}١٠)$$

معادلة الدرجة الثانية . يمكن حل معادلة الدرجة الثانية جبريا . فللمعادلة العامة .

$$أس^2 + ب س + ج = ٠$$

يمكن ان يبين ان

$$س = \frac{-ب \pm \sqrt{ب^2 - 4أج}}{2أ}$$

APPENDIX II

SOLUBILITY PRODUCT CONSTANTS

الملحق ٢

ثوابت حاصل الانابة

Uncomplexed	K_{sp}	Complexed	K_{sp}
$AgBr$	5.2×10^{-13}	FeS	1.5×10^{-24}
$AgCl$	1.8×10^{-10}	Hg_2Cl_2	1.1×10^{-30}
Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}	Hg_2Br_2	1.4×10^{-24}
Ag_2CrO_4	2.0×10^{-12}	Hg_2I_2	1.2×10^{-28}
Ag^+	5.5×10^{-10}	MgF_2	6.4×10^{-9}
Ag_2O	2.6×10^{-8}	$Mg(NH_4)_2PO_4$	3.0×10^{-10}
Ag_2SO_4	1.2×10^{-10}	$MgCO_3$	2.4×10^{-5}
$AgSCN$	1.0×10^{-12}	$Mg(OH)_2$	3.4×10^{-11}
Ag_2SO_4	1.7×10^{-5}	NiS	1.4×10^{-23}
$Al(OH)_3$	5.0×10^{-33}	$PbBr_2$	1.4×10^{-5}
$BaCO_3$	8.1×10^{-9}	$PbCO_3$	6.6×10^{-14}
$BaCrO_4$	2.4×10^{-10}	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}
$BaSO_4$	1.3×10^{-10}	PbF_2	3.7×10^{-8}
$BaCrO_4$	1.7×10^{-7}	PbI_2	1.1×10^{-9}
$BaSO_4$	1.4×10^{-10}	$Pb(OH)_2$	9.8×10^{-24}
CuI_2	4.9×10^{-11}	$Pb_3(PO_4)_2$	1.5×10^{-46}
$Cu(OH)_2$	3.7×10^{-20}	$PbSO_4$	1.7×10^{-28}
$Cu_2(OH)_2$	1.0×10^{-28}	PbS	4.2×10^{-28}
$CuSO_4$	1.2×10^{-8}	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
CuS	3.6×10^{-36}	SrI_2	2.8×10^{-9}
$Cu(OH)_2$	3.0×10^{-21}	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
Cu_2S	1.0×10^{-36}	$TlCl$	1.7×10^{-4}
$Fe(OH)_2$	1.1×10^{-23}	$ZnCO_3$	2.4×10^{-10}

ثوابت التأين للأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة

IONIZATION CONSTANTS OF WEAK ACIDS AND BASES

Acid	K_a	pK_a	Acid	K_a	pK_a
Acetic	1.76×10^{-5}	4.75	Hydro- fluoric	6.76×10^{-4}	3.17
Benzic	6.46×10^{-5}	4.19	Hydrogen sulfide	$1.00 \times 10^{-7} (K_1)$	7.00
Carbonic	$4.47 \times 10^{-7} (K_1)$	6.35		$1.2 \times 10^{-14} (K_2)$	12.92
	$4.68 \times 10^{-11} (K_2)$	10.33	Lactic	1.39×10^{-4}	3.80
Chloro- acetic	1.40×10^{-3}	2.85	Nitrous	4.6×10^{-4}	3.34
Dichloro- acetic	3.32×10^{-2}	1.48	Oxalic	$5.90 \times 10^{-2} (K_1)$	1.23
EDTA- (B ₄ Y)	$1.09 \times 10^{-6} (K_1)$	2.00		$6.40 \times 10^{-11} (K_2)$	4.19
	$2.16 \times 10^{-7} (K_2)$	2.66	Phenol	$1.28 \times 10^{-10} (K_1)$	9.89
	$8.92 \times 10^{-9} (K_3)$	8.17	Phosphoric	$7.15 \times 10^{-3} (K_1)$	2.15
	$5.50 \times 10^{-11} (K_4)$	10.26		$6.2 \times 10^{-8} (K_2)$	7.21
Formic	1.77×10^{-4}	3.75		$4.8 \times 10^{-13} (K_3)$	12.32
Glycine	$4.5 \times 10^{-3} (K_1)$	2.35	Sulfurous	$1.54 \times 10^{-7} (K_1)$	6.81
	$1.66 \times 10^{-10} (K_2)$	9.78		$1.02 \times 10^{-14} (K_2)$	13.99
Hydro- cyanic	4.93×10^{-10}	9.31	Trichloro- acetic	2.0×10^{-1}	0.30

Base	K_b	pK_b	Base	K_b	pK_b
Ammonia	1.79×10^{-5}	4.75	Piperidine	1.6×10^{-5}	2.80
Aniline	4.27×10^{-10}	9.37	Pyridine	1.73×10^{-9}	8.76
Diethyl- amine	1.29×10^{-4}	3.89	Triethyl- amine	1.02×10^{-4}	2.99
Ethanol- amine	4.0×10^{-4}	4.40	Trimethyl- amine	6.31×10^{-5}	4.20
Ethylamine	4.7×10^{-4}	3.53	Tetra- (hydroxy- methyl) amino- methane	1.26×10^{-9}	8.90
Ethylene- diamine	$5.15 \times 10^{-4} (K_1)$	3.29			
	$3.66 \times 10^{-7} (K_2)$	6.44	Urea	1.2×10^{-14}	13.82
Hydroxyl- amine	2.20×10^{-9}	8.65			
Imidazole	1.23×10^{-7}	6.91			

APPENDIX IV

REDUCTION POTENTIALS

الملحق ٤
جهود الاختزال
قائمة جزئية لجهود الاختزال القياسية

PARTIAL LIST OF STANDARD REDUCTION POTENTIALS

Half-reaction	$E^{\circ}_{ox., red.} (V)$
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.0*
$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^{+}$	+1.84
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.77
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1.70
$Co^{3+} + 1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.70
$2BrO_3^{-} + 12H^{+} + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	+1.42
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	+1.30
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}$	+1.28
$O_3 + 4H^{+} + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.33*
$2H_2O_2 + 12H^{+} + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1.19
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^{-}$	+1.09
$2Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 3Hg^{2+}$	+0.907
$Ag^{+} + 1e \rightleftharpoons Ag$	+0.799
$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$O_3 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.615
$H_2AsO_4^{-} + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3 + H_2O$	+0.559
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-}$	+0.536
$H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0.45
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.337
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^{-}$	+0.268
$AgCl_{(s)} + 1e \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$	+0.222
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.154
$Cu^{+} + 1e \rightleftharpoons Cu^0$	+0.153*
$SnO_3^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_3^{2-}$	+0.09*
$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.000
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.356
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.402
$Cr^{3+} + 1e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$2CO_3 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0.49
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.40*
$Na^{+} + 1e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$K^{+} + 1e \rightleftharpoons K$	-2.93
$Li^{+} + 1e \rightleftharpoons Li$	-3.05

* Calculated values

قائمة جزئية لجهود الاختزال الصيفية

PARTIAL LIST OF FORMAL REDUCTION POTENTIALS

Half-reaction	Conditions	$E'_{\text{formal}} (V)$
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1 <i>F</i> HClO_4	+1.71
	1 <i>F</i> HNO_3	+1.60
	1 <i>F</i> H_2SO_4	+1.44
	1 <i>F</i> HCl	+1.28
	0.1 <i>F</i> HCl	+0.93
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.0 <i>F</i> HCl	+1.00
	4.0 <i>F</i> HCl	+1.08
	0.1 <i>F</i> HClO_4	+1.09
	1.0 <i>F</i> HClO_4	+1.63
	0.5 <i>F</i> HCl	+0.71
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	1.0 <i>F</i> HCl	+0.70
	3 <i>F</i> HCl	+0.64
	10 <i>F</i> HCl	+0.53
	2 <i>F</i> H_3PO_4	+0.40
	1 <i>F</i> H_2SO_4	+0.68
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1 <i>F</i> HCl	+0.577
	1 <i>F</i> HClO_4	+0.577
	1 <i>F</i> HCl	+0.505
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	1 <i>F</i> HClO_4	+0.605
	1 <i>F</i> HCl	+0.14
$\text{Ti}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	2 <i>F</i> HCl	+0.13
	1 <i>F</i> H_3PO_4	-0.05
	3 <i>F</i> H_3PO_4	-0.15
	0.2 <i>F</i> H_2SO_4	-0.01
	1 <i>F</i> H_2SO_4	+0.00
	2 <i>F</i> H_2SO_4	+0.12
	4 <i>F</i> H_2SO_4	+0.20

جهود الاختزال للاقطاب المرجع

REDUCTION POTENTIAL FOR REFERENCE ELECTRODES

Half-reaction	Conditions	$E'_{\text{formal}} (V)$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	Hg_2SO_4 (saturated)	+0.640
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	Hg_2Cl_2 (saturated)	+0.241
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	KCl (saturated)	+0.199

لوغاريتم ثوابت التكوّن للمعقدات الفلزية

LOG FORMATION CONSTANTS FOR METAL COMPLEXES

لوغاريتم ثوابت التكوّن لمعقدات الفلزات مع EDTA و NTA

LOG FORMATION CONSTANTS FOR METAL NTA AND EDTA COMPLEXES.

Metal ion	NTA	EDTA	Metal ion	NTA	EDTA
Ag ⁺		7.32	La ³⁺		19.06
Al ³⁺		16.13	Mg ²⁺	4.91	8.69
Ba ²⁺	9.82	7.76	Mn ²⁺	7.44	13.58
Bz ³⁺		~23	Ni ²⁺	11.05	16.75
Cd ²⁺	6.41	10.70	Ni ³⁺	11.20	18.96
Co ²⁺	9.94	16.34	Pb ²⁺	11.8	18.3
Ce ⁴⁺	10.7	16.36	Pd ²⁺		18.5
Cr ³⁺	10.5	16.21	Pi ³⁺	10.80	16.55
Cr ²⁺		~26	Se ⁴⁺		23.1
Cr ⁶⁺		~23	Sm ³⁺	11.30	17.2
Cu ²⁺	12.65	18.79	Sn ²⁺		~22
Dy ³⁺	11.62	17.75	Si ²⁺	4.98	8.03
Er ³⁺		18.15	Ti ²⁺		17.6
Eu ³⁺		7.7	Ti ³⁺		23.2
Ku ³⁺		17.86	Ti ⁴⁺		17.7
Fe ²⁺	8.84	14.33	TiO ³⁺		17.3
Fe ³⁺	15.87	25.1	Tm ³⁺		18.56
Ga ³⁺		20.27	V ³⁺		12.76
Gd ³⁺	11.49	17.2	V ⁴⁺		25.9
Hf ⁴⁺		19.2	VO ²⁺		18.77
Hg ²⁺		21.8	V ⁵⁺	11.41	18.0
Ho ³⁺		18.1	Yb ³⁺	12.09	19.7
Li ²⁺		24.65	Zn ²⁺	15.45	19.5
Lu ³⁺	10.97	16.80	Zr ⁴⁺		19.9

لوغاريتم ثوابت التكوين لمعقدات المعادن الأخرى

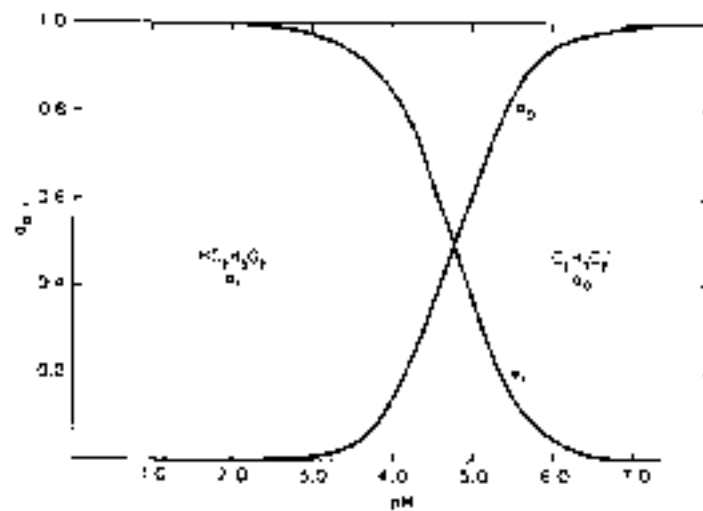
LOG FORMATION CONSTANTS FOR OTHER METAL COMPLEXES

Metal ions	NH ₃	Cl ⁻	CN ⁻	I ⁻	OH ⁻
Ag ⁺ K ₁	3.4	2.7	21.1	13.0	2.9
K ₂	4.0	1.8	0.7	-0.2	1.9
K ₃		0.3	-1.1		1.2
Cd ²⁺ K ₁	2.6	1.6	5.5	2.4	
K ₂	2.1	0.5	5.1	1.0	
K ₃	1.4	-0.6	4.7	1.6	
K ₄	0.9		3.6	1.2	
K ₅	-0.3				
K ₆	-1.7				
Ce ³⁺ K ₁	4.1				0.0
K ₂	3.5				
K ₃	2.9				
K ₄	2.1				
K ₅	-0.5				
K ₆					
Fe ²⁺ K ₁		0.6			11.0
K ₂		0.1			
K ₃		1.3			
Ni ²⁺ K ₁	2.8				
K ₂	2.2				
K ₃	1.7				
K ₄	1.2				
K ₅	0.7				
K ₆					
Zn ²⁺ K ₁	2.5				4.4
K ₂	2.3				
K ₃	2.4				
K ₄	2.1				

اشكال التوزيع لمركبات مختارة

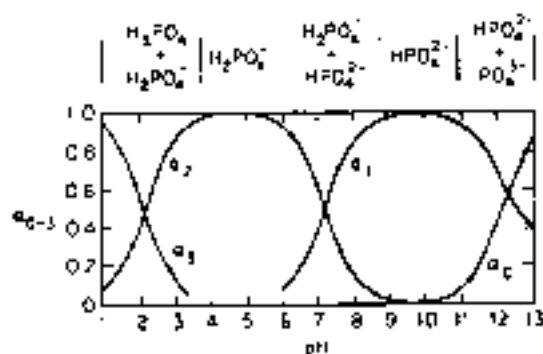
DISTRIBUTION DIAGRAMS FOR SELECTED COMPOUNDS

حامض الاسيتيك

 α_0 = درجة التفكك α_1 = درجة التكوينيُعطى جزء من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ الى يسار α_1 وجزء من $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ الى اليمين α_0 

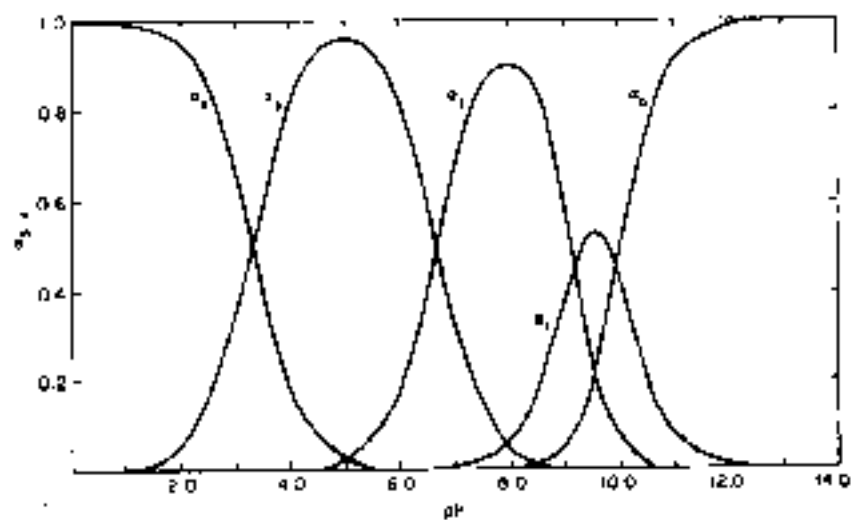
جزء الفوسفات الموجود على شكل انواع مبرتنه مختلفه

**FRACTION OF PHOSPHATE PRESENT AS THE DIFFERENT
PROTONATED SPECIES**



الجزء من ثلاثي ايثيلين رباعي الامين (N₃) الموجود على شكل انواع مبرتنه مختلفه

**FRACTION OF TRIETHYLENETETRAAMINE (N₃) PRESENT AS THE
DIFFERENT PROTONATED SPECIES**



APPENDIX VII

FOUR-PLACE LOGARITHMS

الملحق ٧
لوغاريتمات ٤ أرقام

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0455	0493	0531	0568	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1140	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1554	1584	1614	1644	1675	1705	1734
15	1764	1793	1822	1851	1879	1908	1936	1964	1992	2019
16	2047	2074	2101	2128	2154	2180	2206	2232	2257	2282
17	2308	2332	2357	2381	2405	2429	2453	2477	2500	2524
18	2547	2570	2593	2616	2638	2660	2682	2704	2726	2747
19	2768	2789	2810	2831	2851	2871	2891	2911	2930	2949
20	2968	2987	3006	3025	3043	3061	3079	3097	3115	3132
21	3150	3167	3184	3201	3218	3235	3251	3268	3284	3299
22	3315	3331	3347	3362	3378	3393	3408	3423	3438	3453
23	3468	3482	3497	3512	3526	3541	3555	3569	3583	3597
24	3611	3625	3639	3653	3666	3680	3693	3707	3720	3733
25	3746	3759	3772	3785	3798	3811	3824	3836	3849	3861
26	3874	3886	3898	3910	3922	3934	3945	3956	3967	3978
27	3989	4000	4011	4022	4032	4043	4053	4063	4073	4083
28	4093	4103	4113	4123	4132	4142	4151	4160	4169	4178
29	4187	4196	4205	4214	4223	4231	4240	4248	4256	4265
30	4273	4281	4289	4297	4305	4313	4321	4328	4336	4343
31	4350	4357	4364	4371	4378	4385	4392	4398	4404	4410
32	4416	4422	4428	4434	4439	4445	4450	4455	4460	4465
33	4470	4475	4480	4485	4490	4494	4498	4503	4507	4511
34	4516	4520	4524	4528	4532	4536	4540	4543	4547	4550
35	4554	4557	4560	4563	4566	4569	4572	4575	4578	4581

٥	٦	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
36	5583	5575	5567	5559	5551	5543	5535	5527	5518	5510
37	5582	5584	5595	5605	5617	5629	5640	5652	5663	5675
38	5706	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5915	5922	5933	5944	5957	5968	5977	5988	5999	6010
40	6021	6034	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6407	6413	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6600	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	7009	7006	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7070	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7521	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7817	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319

١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
68	8325	8336	8339	8344	8351	8357	8363	8370
69	8358	8365	8431	8407	8416	8420	8426	8432
70	8431	8437	8463	8470	8476	8482	8489	8494
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555
72	8573	8579	8586	8591	8597	8603	8609	8615
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279
85	9295	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479
89	9494	9499	9504	9509	9514	9519	9523	9528
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671
93	9685	9690	9694	9699	9703	9708	9713	9717
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9804	9809
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987

كحماض احادي البروتون وأفضل تأينه ، أما إذا اعتبرنا H_3PO_4 فان $pH = 1.81 \pm 2.1$ (3.98 جم : 24)
 1.023 (27 : 2.14×10^{-3} جـ : 2.9) (1.0 ± 3.1) (1.061 ± 3.3) (3.72×10^{-11} (مول / لتر) : 34)
 0.8637 ص : 36) (0.5720 ص : 39) (4.0 ± 4.1 : 4.0) (92.22% ، Na_2CO_3 ، 6.73% ، $NaHCO_3$: 40)
 1.03 (47 : 98.91% : 49) (88.09%

الفصل ٩

(0.8427 ص : 4) (4.517% سلفايزول ، 28.68% سلفايريدين : 5) (55.58% : 6) (1.82 جم : 8) (13.30 : 9) (97.73% : 10) (50.89 جم / قرص -

الفصل ١٠

(1) (0.33 ، $Ni^{2+} + Zn = Ni + Zn^{2+}$ ،
 (1) (3.19 ، $2Br^- + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Br_2$ ،
 (2) (8.42 ، 2) (3.30 ، 2) (2) (1.48 ، 1)
 (3) (0.63 ، 1) (8.99 ، $2I_2 + Pb = 2I^- + Pb^{2+}$ ، $K = 2.32 \times 10^{-12}$ ، تلقائي ؛
 (4) (0.9 ، E ، $2MnO_4^- + 5Ti^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Ti^{4+} + 8H_2O$ ، $K = 7.10 \times 10^{-38}$ ، تلقائي ؛
 (5) (0.2 ، 1) (1.0×1.67 ، 11) (8) (0.57 ، 9) (1.34×10^{-12} (مول / لتر) : 12)
 (1) (1.79×10^{-7} : 14) (1.04 : 16) (12.18 كيلوكالوري -

الفصل ١١

(1) (4.22 ، 12) (1.88 ، 13) (6.52 ، 25 : 1) (6.8 ، 50 : 1) (0.6 ، 100 : 1) (4.04 ، 125 : 1) (4.4 ، 200 : 1) (27.33 مل ،

$$E_{\text{نقطة التكافؤ}} = \frac{E_{\text{Ox}}^{\text{Oxidant}} + E_{\text{Red}}^{\text{Reductant}}}{2} \quad \text{أو} \quad \frac{[Ox]^{2+}}{[H^+]^{14}} \quad \text{بـ} \quad \frac{0.092}{V}$$

$$1.89 = \frac{Fe(C_6H_5N_3)_3^{2+}}{Fe(C_6H_5N_3)_3^{3+}} \quad (18 \text{ جم } 10^{-9} \times 3.29 \text{ : } 18.9)$$

$$10^{-9} \times 2.05 = \frac{Fe(C_6H_5N_3)_3^{2+}}{Fe(C_6H_5N_3)_3^{3+}} \quad (8 \text{ بـ})$$

الفصل ١٢

(0.3692 ص : 4) (10.55 جم : 5) (1.768 ص : 7) (2.22 جم H_2O / مل من المعايير : 9)
 (12.94% : 11) (24.51 : 14) (8.84% : 15) (1.646 لتر : 17) (93.17 ص : 19) (91.77%

الفصل ١٣

١١ (أ) ١٣.٥٠، ث (١٢ : ١٢.٥ : ٣ : ١٢.٥) (٣ : ٧.٩٤ × ١٠^{-٧} : ١٦ : ٥ + ٥ ملي فولت : ٨ : ١٣.٧٤٪ : ٣.٧٣٧ مجم/جم

الفصل ١٤

١ (أ) ١٠.٥٤ : ٢ : ١٠.٦٠ = pPb^{2+} : ١٠.٦٠ = pIO_3^- : ٥.٧١ = pBa^{2+} = غير محددة و pSO_4^{2-} = ١ عند صفر مل ،
 pBa^{2+} = ٨.٧١ و pSO_4^{2-} = ١.١٨ عند إضافة ١٠ مل ، pBa^{2+} = ٨.٥٢ و pSO_4^{2-} = ١.٣٧ عند إضافة ٢٠ مل ،
 pBa^{2+} = ٧.٩٤ و pSO_4^{2-} = ١.٩٥ عند إضافة ٤٠ مل ، pBa^{2+} = pSO_4^{2-} = ٤.٩٥ عند إضافة ٥٠ مل ، pBa^{2+} =
 pSO_4^{2-} = ٧.٨٥ عند إضافة ٦٠ مل ، pBa^{2+} = ١.٧٨ و pSO_4^{2-} = ٨.١١ عند إضافة ٧٠ مل : ٥ : ٥.٥١ ×
 ١٠^{-٦} مجم (٦ : ٨٠.٦١ : ٨ : ١٦.١١٪ : ١١ : ١٣.١٦ : ١٣ : ٨٣.٤٨ مجم

الفصل ١٥

١ (أ) ٩.٦١ : ٢ : ١٣.٩٧ : ٣ : ٧.٩٧٤ : ٥ : ٤ : ١٢.٨٦ : ١٢.٨٦ : ٢٥.٧ : ٢٤ ساعة .

الفصل ١٦

١ (أ) ١.٥٤ × ١٠^{-٦} عند pH = ٣ ، ٢.١٦ × ١٠^{-٦} عند pH = ٥ ، ٢.٩٦ × ١٠^{-٦} عند pH = ٧ ، ٣.٢١ × ١٠^{-٦} عند
 pH = ٩ ، ٥.٢٤ × ١٠^{-٦} عند pH = ١١ : ٢ : ٤ : ٨.٨٦ × ١٠^{-٦} (٣ : ٩ : ١٠ × ٧.٧٨ = $k_{Mg}(Cd)$ ، $k_{Mg}(Mg)$ =
 ٩.٨٠ × ١٠^{-٦} : ٥ : ٧.١٥ عند pH = ٢ ، ٨.١٤ عند pH = ٤ ، ٧.٩٢ عند pH = ٦ ، ٦.٣٢ عند pH = ٨

الفصل ١٧

١ (أ) ٦٠٠ نانومتر : ١ ح (١٠ × ١٢.١٠ نانومتر : ١٢ : ١٨٢ × ١٠^{-٦} كالوري / مول : ٢ : ٧٠٠ كالوري / مول :
 ٤ (أ) ١٠ × ٥ هيرتز : ٤ ح (١٠ × ٣ هيرتز : ٥ : ١٥ : ٦.٦٧٪ : ٥ : ٤.٩٥ : ٦ : ١.٢٧ :
 ١٧ (أ) ٧.٤٢ : ١٨ : ٧.٩١ × ١٠^{-٦} لتر مول^{-١} سم^{-١} : ١٩ : ٣.٩٨ : ١٠ : ١.٠٥ × ١٠^{-٦} لتر مول^{-١} سم^{-١} .

الفصل ١٩

١ (أ) ١.٧٥ × ١٠^{-٦} لتر مول^{-١} سم^{-١} : ٣ : ٣.١١ × ١٠^{-٦} مول / لتر : ٤ : ٤.٩٨ : ٥ : ١.٨٧ : ٦ : ٣.٢٤ :
 ٧ : ٤.٧٤٪ : ٨ : ٥.٤٩ جزء في المليون : ١٢ : ٣.٥٢ جزء في المليون : ١٤ : ١.٩٨ × ١٠^{-٦} : ١٥ : ٥.٦١ :
 ١٦ : ١٠٠ مل : ١٨ : ١.٢٣ : ٢٠ : ١.٣٦٨ × ١٠^{-٦} ص : ٢٢ : ١.٧٧٣ × ١٠^{-٦} لتر مول^{-١} سم^{-١} .

الفصل ٢٠

١ (أ) ٢٠.٢٠٪ : ٤ : ٢.٦٣ جزء في المليون

الفصل ٢٩

(١) 1.2×10^{-3} مول/لتر : ٤ (٩٣٣ مجم : ٦ (١٢٨ ر.مجم/لتر

الفصل ٢٤

(٢) ١٦٧٠ صفحة ، ١٨٠ ر.مجم : ٣ (٦٤٠ ر.مجم A / ميكرو لتر ، ٨١٨ ر.مجم B / ميكرو لتر : ٥ (٧ ر.مجم / ٥ ميكرو لتر : ٧ (١٣٢ جزء في البليون

الفصل ٢٨

(١) ١٤٠ مجم (١ ب) ٢٤٨ مجم : ١ جـ (٢٣٨ مجم : ١ د) ٢٨٠ مجم : ٢ (٥٠٧٨٠ كغم : ٤ (١٢٥٥ ر.مجم مكافئ/لتر

الفصل ٢٩

(١) 1.2×10^{-4} جـ : ٢ (٨٧٦ ر.مجم/مل : ٣ (٧٨ ر.مجم .
(٤) ٣٦٢ ميكروجم/مل .

كشف بالمصطلحات Index

- i -

Epitetracycline	إبيتتراسايتكلين
Equilibrium	اتزان
- oxidation-reduction	- في التأكسد والاختزال
- multiple	- متعدد المراحل
- in nonaqueous solvents	- في المذيبات اللامائية
Spectrophotometry automation	أتمتة الطرق الطيفية الضوئية
Occlusion	احتباس
Statistics	احصاء
Displacement	إحلال
Isomorphous replacement	احلال متساكن
O-test	اختبار-Q
Reduction	اختزال
Cadmium reduction	اختزال نيكادميوم
Specificity	اختصاصية
Sampling	أخذ العينات
Liquid Sampling	أخذ عينات لساائل
Clinical sampling	أخذ العينات الطبية
Gas sampling	أخذ عينات الغاز
Discrepancy	اختلاف
Solvent selection	اختيار المذيب
Air sampling	أخذ عينات الهواء الجوي
Federal Drug Administration (FDA)	إدارة الدواء الفيدرالية الأمريكية
Safety equipments	أدوات الأمان
Drugs, see pharmaceuticals,	أدوية (عقاقير) ، أنظر المستحضرات
Specific substances	الصيدلانية والمواد المعينة الأخرى

Dissolving (dissolution)	إذابة
Dissolution of metal	إذابة المعدن
Height equivalent to theoretical plate (HETP)	ارتفاع مكافئ للصفيحة النظرية
Peak height	ارتفاع القمة
Arsenazo I	أرسينازو I
Significant figures	أرقام معنوية
Displacement	إزاحة
Spectral shifts	إزاحات طيفية
Demasking	إزالة الحجب (الإظهار)
thermocouple	مزدوج حراري
Methyl thymol blue	أزرق ميثيل ثيمول
Experimental techniques	أساليب تقنية التجارب
Weighing techniques	أساليب تقنية الوزن
Extraction techniques	أساليب الاستخلاص
Volumetric techniques	أساليب القياس الحجمي
Laboratory techniques	أساليب مخبرية
Transferring techniques	أساليب نقل تقنية الوزن
Extraction:	استخلاص
- Extraction variables	- العوامل المؤثرة في
Liquid-Liquid extraction	استخلاص من سائل إلى سائل
Metal extraction	استخلاص المعادن
Oxonium extraction	استخلاص الأكسونيوم
Multiple extraction	استخلاص متعدد المراحل
Solvent extraction	استخلاص بالمذيب
Ester determination	استرات ، تعيين
Phosphoric acid esters	استرات حامض الفوسفوريك
Vibrational relaxation	استرخاء اهتزازي
Zone electrophoresis	استشراد كهربائي منطقي
Concentration polarization	استقطاب تركيزي
Acetylacetone	إسيتيل أسيتون
Saturation	اشباع

Radiation	اشعاع
Electromagnetic radiation	اشعاع كهرومغناطيسي
X-rays	أشعة سينية (X)
Vacuum ultraviolet	أشعة فوق بنفسجية فراغية
Complex geometry	أشكال المعقدات اهندسية
Standard addition	اضافة مادة قياسية
Recrystallization	اعادة التبلور
Recycling	اعادة الدوران
Conjugation	إقتران
Ion-selective electrodes	أقطاب انتقائية لأيونات
Reaction Completeness	اكتمال التفاعل
Oxalate determination	أكسالات ، تعيين
Biological oxidation-reduction	أكسدة واحتزال الأنظمة البيولوجية
Alcohol oxidation	أكسدة الكحولات
Air oxidation	أكسدة بالهواء
Nitrogen oxide (NO) determination	أكسيد النيتروجين ، تعيين
Aldehyde determination	الدهيدات ، تعيين
Electrolyte	الكتروليت
Strong electrolyte	الكتروليت قوي
π -Electron	الكثرويات π (باي)
σ -Electron	الكثرونات (سيغما)
Alcuronium	الكپورونيوم
Alumina	ألومينا
Alizarin red S	اليزارين احمر S
Miscibility	امتزاجية (قابلية الامتزاج)
Adsorption	امتزاز
Surface adsorption	امتزاز سطحي
Ion adsorption	امتزاز الايونات
Absorbance	امتصاصي
Diene absorption	امتصاصي الديينات
Absorption, light	امتصاصي الضوء
Absorptivity	امتصاصي

Molar absorptivity	امتصاصية جزيئية (مولارية)
Ammonia titrant	امونيا كمادة معايرة
Anion determination	امينات ، تعيين
Emission, light	انبعاث الضوء
Capillary	انبوب شعري
Diffusion	انتشار
Molecular diffusion	انتشار جزيئي
Swelling	انتفاخ
Selectivity	انتقائية
Electron transfer	انتقال الالكترونات
Electronic transition	انتقال الكتروني
Charge transfer transition	انتقال مصاحب لتحول الشحنة
Antimycin	انتيميسين
Standard deviation	انحراف معياري
Angstrom	انجستروم
Enzyme	الانزيم
Reflection	انعكاس
Environmental system	النظمة بيئية
Physiological buffer system	نظمة محاليل منظمة فسيولوجية
Transmittance	انفاذية
Anhydrotetracycline	انها يدور تتراسايكلين
Vibration	اهتزاز
Automation	اوتوماتية
Volumetric glassware	اوعية الزجاج القياسية الحجمية
Carbon monoxide determination	اول اكسيد الكربون ، تعيين
Olefin determination	اوليفينات ، تعيين
Epoxide determination	ايوكسيد ، تعيين
Ethylene determination	اثيلين ، تعيين
Erichrome Black T	ايروكروم الاسود T
Isoyanate determination	ايسوسيانات ، تعيين
Zwitterion	أيون مزدوج
Complex ion	ايون معقد

- ب -

Autoprolysis	بروتة ذاتية
Temperature programming	برمجة درجة الحرارة
Bromate	برومات
Potassium bromate	برومات البوتاسيوم
Bromine titrant	برومين كمعاير
Benz [a] pyrene determination	بنز [a] بايرين ، تعيين
Platinum, in electrochemical Cell	بلاتين ، في اخلية الكهروكيميائية
Potassium determination	بوتاسيوم ، تعيين
Filtering crucible	بوتقة ترشيح
Gooch crucible	بوتقة جوش
Borate determination	بورات ، تعيين
Polarography	بولاروغرافيا
Balometer	بولوميتر
Polyethylene glycol	بولي إيثيلين جلايكول
Polystyrene beads	بولي ستايرين ، حبيبات
Potassium permanganate	برمنجنات البوتاسيوم

- ت -

Common ion effect	تأثير الأيون المشترك
Steric effect	تأثير التجسيم
Leveling effect	تأثير التسوية
Chelate effect	تأثير الكلاية
Static effect	تأثير انكهرباء الساكنة
Ligand effect	تأثير المتصلة
Diverse salt effect	تأثير الملح المختلف
Mass transfer effect	تأثير نقل الكتلة
Oxidation	تأكسد (أكسدة)
Ionization	تأين
Ion-exchange	تبادل أيوني
Scattering	تبعثر

Crystallization	تبلور
Tetracycline	تتراسايكلين
Triangulation	تثليث
Band assignment	تحديد أشرطة الطيف
Organic matter, decomposition	تحليل المادة العضوية
Fatty acid analysis	تحليل الأحماض الدهنية
Frontal analysis	تحليل أمامي
Paraffin analysis	تحليل البارافينات
Urine analysis	تحليل البول
Activation analysis	تحليل بالانتشيط
Meteorite analysis	تحليل حجر بيزكي
Clinical analysis	تحليل طبي
Organic analysis	تحليل عضوي
Gas analysis	تحليل الغازات
Band assignment	تحديد أشرطة الطيف
Organic matter, decomposition	تحليل المادة العضوية
Fatty acid analysis	تحليل الأحماض الدهنية
Calcium analysis	تحليل الكالسيوم
Chromium analysis	تحليل الكروم
Quantitative analysis	تحليل كمي
Electrolysis	تحليل كهربائي
Water analysis	تحليل الماء
Pesticide analysis	تحليل المبيدات الحشرية
Multicomponent analysis	تحليل مزيج متعدد المكونات
Trace analysis	تحليل مقادير نزرعة
Qualitative analysis	تحليل نوعي
Hydrocarbon analysis	تحليل الهيدروكربونات
Gravimetric analysis	تحليل وزني
— Examples	— أمثلة
— Calculations	— الحسابات
Drying	تجفيف

Coagulation	تخثر
Interference	تداخل
Spectral interference	تداخل طيفي
Chemical interference	تداخل كيميائي
Absorbance scale	تدرج الامتصاص
Oscillation	تذبذب
Tailing	تذييل
Diatomaceous earth	تراب ديانومي
Bonding	ترابط
Frequency	تردد
Infrared group frequencies	تردد المجموعات الوظيفية في المنطقة تحت الحمراء
Precipitation	ترسيب
Hydrogen sulfide precipitation	ترسيب كبريتيد الهيدروجين
Electrodeposition	ترسيب كهربائي
Controlled-potential electrodeposition	ترسيب كهربائي بالتحكم بالجهد
Constant-current electrodeposition	ترسيب كهربائي باستخدام تيار ثابت
Postprecipitation	ترسيب لاحق
Homogeneous precipitation	ترسيب متجانس
Coprecipitation	ترسيب مصاحب
Copper electrodeposition	ترسيب النحاس كهربائياً
Filtering	ترشيح
Ultrafiltration	ترشيح فائق الدقة
Concentration	تركيز
— effecton equilibrium	• تأثير على الاتزان
— Units	• الوحدات
Hydronium ion concentration	تركيز أيون الهيدرونيوم
Salt concentration determination	تركيز الملح : تعيين
Sublimation	تسامي
Normalization	تسوية
Leveling	تسوية بالمذيبات
Peptization	تشيعر (تشتت الراسب)

Optical rotatory dispersion	تشلت دوراني ضوئي
Reciprocal linear dispersion	تشلت خطي معكوس
Support impregnation	تشرب الساند
Lattice defect	تشوه نسقي
Ion deformability	تشويه الأيون (قابلية الأيون للتشوه)
Gas evolution	تصاعد الغاز
Gradient elution	تصفية تتابعية متدرجة
Column design	تصميم العمود الكروماتوجرافي
Ligand Classification	تصنيف المتصلات
Volatilization	تطاير
Chromatographic development	تظهير كروماتوجرافي
Neutralization	تعادل
Column packing	تعبئة العمود الكروماتوجرافي
Crystal aging	تعتيق البلورات
Multiple chromophore	تعدد حاملات اللون
Multiple path flow	تعدد ممرات التدفق
Oxidation state adjustment	تعديل حالة الأكسدة
Complexation	تعقد (تكوين المعقدات)
Calibration	تعير
Buret calibration	تعير السحاحة
Absolute calibration	تعير مطلق
pK_a determination	تعين قيمة pK_a
Bathochromic change	تغير باثوكرومي (إزاحة إلى طول موجي أعلى)
Hypsochromic change	تغير هيسوكرومي (إزاحة إلى طول موجي أقصر)
Oxidation-reduction reaction (Redox reaction)	تفاعلات الأكسدة والاختزال
Calculations	الحسابات
Infrared interpretation	تفسير أطوال المنطقة تحت الحمراء
Resolution	تفريق
Complex dissociation	تفكك المعقد
Resonance fluorescence	تفلور الرنين
Distillation	تقطير

Crude oil distillation	تقطير الزيت الخام
Equivalency	تكافؤ
Electronic integration	تكامل (جمل) الكتروني
Disc integration	تكامل (جمل) قرصي
Ion-pair formation	تكوين أزواج الأيونات
Precipitate formation	تكوين الراسب
Chelate formation	تكوين الكلابة
Complex formation	تكوين المعقد
Amalgam formation	تكوين المملغم
Pollution	تلوث
Hydrolysis	تحلل
Urea hydrolysis	تحلل اليوريا
Coordination	تناسق
Sieving	تنخيل
Water purification	تنقية ماء
Zone refining	تنقية بمنطقة
Nucleation	نوي
Metal ion excitation	تهيج الأيونات الفيزية
Ligand excitation	تهيج المتصلة
r-distribution	توزيع - 1
Band broadening	توسيع الضيقة
Zone broadening	توسيع النطاق (الطبقة)
Conductance	توصيل كهربائي
Electrolyte current	تيار الإلكتروليت
Diffusion current	تيار الانتشار
residual current	تيار متخلف
Limiting current	تيار نهائي (محدد)
Migration current	تيار الهجرة
Titanium determination	تيتانيوم ، تعيين
Titanium (III) titrant	تيتانيوم (III) كمعيار

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
— effect of concentration	- تأثير التركيز
— of catalysts	- تأثير الحفز
— of temperature	- تأثير درجة الحرارة
— of pressure	- تأثير الضغط
Stability constant	ثابت الاستقرار
Autoprotolysis constant	ثابت البرنة الذاتية
Planck's constant	ثابت بلانك
Ionization constant	ثابت التأين
K_a	ثابت تأين الأحماض K_a
K_b	ثابت تأين القواعد K_b
Dissociation constant	ثابت التفكك
Formation constant	ثابت التكوّن
Conditional constant	ثابت (التكوّن) المشروط
Thalidomide	ثاليدوميد
Carbon dioxide determination	ثاني أكسيد الكربون ، تعيين
Trifluoroacetylacetone	ثلاثي فلورواستيل استون
Dialkyl disulfide determination	ثنائي الكيل ثنائي كبريتيد ، تعيين
Dialkyl sulfide determination	ثنائي الكيل كبريتيد ، تعيين
Diethyldithiocarbamate	ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكاربامات
Diphenylamine	ثنائي فينيل أمين
Dimethylglyoxime	ثنائي ميثيل جلايوكسيم
Solubility product constants	ثوابت حاصل الاذابة
Thoria	ثورين
Theroyltrifluoroacetone	- ثيوويل ثلاثي فلورواستون
Thiocyanate	ثيوسيانات

Digital computer	حاسب الكتروني رقمي
Solubility product, K_{sp}	حاصل الاذابة
— factors affecting	- العوامل المؤثرة على
Quantum yield	حاصل الكم
Oxidation state	حالة تأكسد
— Lower	- دنيا
— higher	- عليا
Colloidal state	حالة غروية
Acetic acid determination	حامض الاسيتيك ، تعيين
Amino acid	حامض أميني
Polyaminocarboxylic acid	حامض أميني متعدد الكاربوكسيل
Perchloric acid	حامض بيركلوريك
Ethylenediamine- N,N,N',N' - tetraacetic acid (EDTA)	حامض إيثيلين ثنائي أمين - N,N,N',N' - رباعي 'ستيك
Weak acid, pH	حامض ضعيف ، رقم الهيدروجين
Strong acid, pH	حامض قوي ؛ رقم الهيدروجين
Sulfuric acid	حامض الكبريتيك
Polyfunctional	حامض متعدد المجموعات الوظيفية
Methacrylic acid determination	حامض ميثاكرينيك ؛ تعيين
Nitrilotriacetic acid (NTA)	حامض نيتريون ثلاثي استيك
Nitric acid	حامض نيتريك
2-Hydroxy ethylethylenediamine triacetic acid	حامض ٢ - هيدروكسي إيثيل إيثيلين ثنائي أمين ثلاثي استيك
Hydrofluoric acid	حامض هيدروفلوريك
Hydrochloric acid	حامض الهيدروكلوريك
Chromophore	حامل اللون
Masking	حجب
Retention volume	حجم الاستبقاء
Particle size	حجم الدقائق (الجسيمات)
Sample size	حجم العينة
Elution volume	حجم الفصل
Detection limit, see sensitivity	حد الكشف الأدنى ، انظر حساسية

Iron	حديد
— Determination	- تعيين
— in biological system	- في الأنظمة البيولوجية
— in electrochemical cell	- في الخلية الكهروكيميائية
Calculations	حسابات
— based on molarity	- الجزيئية
— based on normality	- المعيارية
Sensitivity	حساسية
Detector sensitivity	حساسية المكشاف
Catalyst, effect on equilibrium	حفّاز ، تأثيره على الاتزان
Milk determination	حليب ، تعيين
Milk of magnesia determination	حليب المغنيسيا ،
Convection	حمل
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية

- ج -

Parts per thousand	جزء في الألف
Parts per million	جزء في المليون
Molarity	جزيئية (مولارية)
Salt bridge	جسر ملحي
Wheatstone bridge	جسر وستون
Silica gel	جل السيليكا (سيليكا غروانية)
Galvanometer	جلفانومتر (مقياس الجولتية)
Glucose determination	جلوكوز ، تعيين
American Society for Testing Materials (ASTM)	جمعية اختبار المواد الأمريكية
American Public Health Association (APHA)	جمعية الصحة العامة الأمريكية
Polarograph	جهاز البولاروغرافيا
Amino acid analyzer	جهاز تحليل الأحماض الأمينية
Digital integrator	جهاز تكامل رقمي
Gas chromatograph	جهاز كروماتوغرافيا الغاز
Liquid chromatograph	جهاز كروماتوغرافيا السائل

Equilibrium potential	جهد الاتزان
Reduction potential	جهد الاختزال
Formal reduction potential	جهد الاختزال التصفي
Standard reduction potential	جهد الاختزال القياسي
— for biological systems	— للأنظمة البيولوجية
Decomposition potential	جهد التحلل
Cell potential	جهد الخلية
Electrode potential	جهد القطب
Reference electrode potential	جهد قطب المقارنة
Titration potential	جهد المعايرة
Half - wave potential	جهد نصف الموجة
Stoichiometric point potential	جهد نقطة التكافؤ
Gelatin	جيلاتين

- خ -

Zinc	حارصين
— Determination	— تعيين
— in electrochemical system	— في الخلية الكهروكيميائية
— as reducing agent	— كمادة مختزلة
Error	خطأ
Operative error	خطأ تشعبي
Systematic error	خطأ رتيبي
Sodium error	خطأ الصوديوم
Random error	خطأ عرسي
Illegitimate error	خطأ غير مجاز
Titration error	خطأ المعايرة
Weighing error	خطأ الوزن
Mixed solvent	خليط المذيبات
Mull	خليط (مُل)
Cell, spectrometric	خلية ، قياسات طيفية
Electrolytic cell	خلية التحليل الكهربائي

Photoconductive cell	خلية توصيل ضوئية
Galvanic cell	خلية جلفانية
Gas cell	خلية الغازات
Electrochemical cell	خلية كهروكيميائية
— Calculation	- حسابات
Weston cell	خلية ويستون
Ion-exchange properties	خواص التبادل الأيوني
Physical properties	خواص فيزيائية (طبيعية)
— measurement of	- قياس
— primary standards	- للمعايير الأولية

- ٥ -

Dichromate	دايكرومات
Potassium dichromate	دايكرومات البوتاسيوم
Diol determination	دايولات ، تعيين
Igation temperature	درجة الاحراق
Temperature	درجة الحرارة
— effect on equilibrium	- تأثير على الاتزان
— on solubility	- تأثير على الذائبية
— on weighing	- تأثير على عملية الوزن
Laboratory notebook	دفتر ملاحظات المختبر
Precision	دقة
Indicators	دلائل
NAS	دليل NAS
Adsorption indicator	دليل الامتزاز
Redox color indicator	دليل تاكسد واختزال لوني
Acid-base indicator	دليل الحامض - القاعدية
Metallochromic indicator	دليل فلز - لوني
Color indicator	دليل لوني
Rotation	دوران

- ذ -

Solubility	ذائبة
— of ionic salts	- الأملاح الأيونية
— of inorganic salts	- الأملاح غير العضوية
— of covalent compounds	- المركبات التساهمية
— of coordination compounds	- المركبات التناسقية

- ر -

Resin	راتنج
Precipitate	راسب
— Properties	- خواص
— type of	- أنواع
Riboflavin determination	رايوفلافين ، تعيين
Crosslinking	ربط تشابكي
Graph	رسوميات بيانية
Lead	رصاص
— determination	- تعيين
— in electrochemical cell	- في الخلية الكهروكيميائية
pH	رقم الهيدروجين
pOH	رقم الهيدروكسيل
Soda ash determination	رماد الصودا ، تعيين
Resonance	رنين
Visualization	رؤية
Uncertainty	ريبة (شك)
Absolute uncertainty	ريبة مطلقة

- ز -

Mercury, in electrochemical cell	زئبق ، في الخلية الكهروكيميائية
Glass, cation-sensitive	زجاج حساس للكاتيونات

Arsenic determination

- ٤ -

زرنج ، نعين

Retention time

زمن الاستبقاء

Elution

زمن الفصل

- Time, units

زمن ، وحدات

- Conjugate acid/base

زوج الحامض - القاعده المترافق

- Cationic

كاتيوني

- Zwitter

زويلايت

- ٥ -

Support

مساند

Solid support

مساند صلب

- Column support

مساند العمود الكروماتوجرافي

- Gas chromatographic column support

مساند عمود كروماتوجرافي الغاز

Chromatographic support

مساند كروماتوجرافي

Alloy determination

سبائك ، نعين

Solubility determination

شذوول ، نعين

Buffer

سحابة

- Surface interface

سطح بيني

- Electrode surface

سطح القطب

- Ion-exchange capacity

سعة التبادل الأيوني

Buffer capacity

سعة المحلول المنظم

Saccharin, gravimetric determination

سكارين ، نعيينه بالطريقة الوزنية

Sulfanilamide

سلفانيلايد

- determination

نعين

Sulfonamide

سلفوناميد

Toxicity

سمية

Cytochrome

سيتوكروم

Cerium, in electrochemical cell

- ٦ -

سيريوم ، في الخلية الكهروكيميائية

Cerium (IV) titrant

سيريوم (IV) كمحاي

Silylation

سيلولوز

Cellulose

سيلولوز

- شدة الإشعاع

محدد

Alum determination

(تحديد الألومنيوم) - قياس

Absorption intensity

(شدة الامتصاص) - قياس

Emission intensity

(شدة الانبعاث) - قياس

Fluorescence

فلورسنت

Absorption band

(حزمة الامتصاص)

Peak shape

شكل القمة

(شكل القمة)

دقة

Accuracy

دقة

Theoretical plate

الصفحة النظرية

Clay

طين

Salt fusion

صهر الملح

Flux

صهر (مساعد صهر)

Sodium determination

تحديد الصوديوم

Pharmaceuticals

الأدوية

Formality

نموذج

Standardization

معايرة

Pressure

ضغط

Pressure effect on equilibrium

تأثير الضغط على التوازن

Monochromatic light

ضوء أحادي اللون

(ضوء أحادي اللون)

(قياسية فيزيائية)

(قياسية فيزيائية)

(قياسية فيزيائية)

Energy

طاقة

Energy

طاقة

absorption

امتصاص

emission

انبعاث

activation

تنشيط

Free energy

طاقة حرة

Molecular energy

طاقة جزيئية

طاقة جزيئية

Retention zone	طبقة الاستبقاء
Instrumental methods	طرق آلية
Atomic absorption spectroscopy	طرق الامتصاص الذري الطيفية (مطيافية الامتصاص الذري)
Plasma emission spectrometry	طرق الانبعاث البلازمي الطيفية (مطيافية الانبعاث البلازمي)
Atomic emission spectroscopy	طرق الانبعاث الذري الطيفية (مطيافية الانبعاث الذري)
	طرق انبعاث القوس الكهربائي الطيفية
Arc emission spectrometry	(مطيافية انبعاث القوس الكهربائي)
	طرق الانبعاث النهبي الطيفية
Flame emission spectrometry	(مطيافية الانبعاث اللهبى)
Ion-exchange methods	طرق التبادل الأيوني
Wet chemical methods	طرق تحليل كيميائية رطبة
Refractometry	طرق تحليل بقياس الانكسار
Analytical method	طرق تحليلية
→ Classification	- تصنيف
Submicrogram methods	طرق للتركيز دون الميكروجرام
Classical methods	طرق تقليدية
Acid-base methods	طرق الحامض - القاعدة
Thermal methods	طرق حرارية
Sheet techniques	طرق الصفائف
Optical methods	طرق ضوئية
Flame photometry	طرق ضوئية لهبية (مضوائية لهبية)
Spectroscopy	طرق طيفية (مطيافية)
Atomic spectroscopy	طرق طيفية ذرية (مطيافية الذرات)
Optical spectroscopy	طرق طيفية ضوئية (مطيافية ضوئية)
Column methods	طرق العمود
Separation methods. classification	طرق الفصل ، تصنيفها
Atomic fluorescence spectroscopy	طرق الفلورة الذرية الطيفية
	(مطيافية الفلورة الذرية)
Light scattering photometry	طرق قياس التبعثر الضوئي
	(مضوائية التبعثر الضوئي)
Turbidimetry	طرق قياس التعتير
Nephelometry	طرق قياس التعتيم

Volumetric methods	طرق القياس الحجمية
Potentiometry	طرق قياس الجهد
Ultraviolet spectrophotometry	طرق قياس طيفية ضوئية في المنطقة فوق البنفسجية (مطيافية المنطقة فوق البنفسجية)
Infrared spectrophotometry	طرق قياس طيفية ضوئية في المنطقة تحت الحمراء (مطيافية المنطقة تحت الحمراء)
Mass spectrometry	طرق قياس طيف الكتلة (مطيافية الكتلة)
Precision colorimetry	طرق القياس اللونية الدقيقة
End-point detection	طرق الكشف على نقطة النهاية
Electrical methods	طرق كهربائية
Coulometry	طرق كولومترية
Controlled-potential coulometry	طرق كولومترية بالتحكم بالجهد
Constant current coulometry	طرق كولومترية باستخدام تيار ثابت
Chemical methods	طرق كيميائية
Colorimetry	طرق لونية
Manometric methods	طرق مانومترية
Stoichiometric methods	طرق للمواد التي تتفق مع حسابات كمياتها
Nonstoichiometric methods	طرق للمواد التي لا تتفق مع حسابات كمياتها
Sample weighing	طرق وزن العينة
Gravimetry, see gravimetric analysis	طرق وزنية ، أنظر تحليل وزني طرق وزنية كهربائية ، أنظر الترسيب
Electrogravimetry, see electrodeposition	الكهربائي
Iodometry	طرق يودية
Iodimetry	طرق يودية
Polarimetry	طريقة تحليل بقياس الاستقطاب
Fajans method	طريقة فاجان
Volhard method	طريقة فولهارد
Column effluent detection	طريقة الكشف على دفق عمود الكروماتوجرافيا
Kjeldahl method	طريقة كيلدال
Macro method	طريقة ماكرونية
Ultramicro method	طريقة لمقادير قائمة الصغر
Molir method	طريقة مور
Micro method	طريقة ميكرونية (دقيقة)

Semimicro method -

طريقة نصف ميكروية

Buoyancy

طفويرة

Electroplating

الطلاء كهربي

Stationary phase

طور ثابت

Hydrophobic stationary phase

طور ثابت كاره للماء

Aqueous stationary phase

طور ثابت مائي

Hydrophilic stationary phase

طور ثابت محب للماء

Mobile phase

طور متحرك

Bonded phase

طور مرتبط

Length Unit

طول

Column length

طول العمود

Wavelength

طول موجي

Units

وحدات

Spectrum

طيف

Infrared Spectrum

طيف الأشعة تحت الحمراء

bond assignment

تعيين الروابط

Ultraviolet Spectrum

طيف الأشعة فوق البنفسجية

Benzene spectrum

طيف البنزين

Electronic spectrum

طيف الكتروني

inorganic compounds

مركبات غير العضوية

organic compounds

مركبات عضوية

Absorption spectrum

طيف الامتصاص

Emission spectrum

طيف الانبعاث

Vibrational spectrum

طيف اهتزازي

Sodium vapor spectrum

طيف بخار الصوديوم

Activation spectrum

طيف التنشيط

Molecular spectrum

طيف جزيئي

Line spectrum

طيف خطي

Atomic spectrum

طيف ذري

Band spectrum

طيف شريطي

Fluorescence spectrum

طيف الفلورة

Electromagnetic spectrum

طيف كهرومغناطيسي

Visible spectrum

طيف مرئي

طريقة نصف ميكروية

طفويرة

طلاء كهربي

طور ثابت

طور ثابت كاره للماء

طور ثابت مائي

طور ثابت بالماء

طور متحرك

طور مرتبط

طول و وحدات

طول العمود

طول موجي

وحدات

طيف

طيف الأشعة تحت الحمراء

تعيين الروابط

طيف الأشعة فوق البنفسجية

طيف البنزين

طيف الكتروني

المركبات غير العضوية

المركبات العضوية

طيف الامتصاص

طيف الانبعاث

طيف اهتزازي

طيف بخار الصوديوم

طيف التنشيط

طيف جزيئي

طيف خطي

طيف ذري

طيف شريطي

طيف الفلورة

طيف كهرومغناطيسي

طيف مرئي

Laboratory habits	عادات مخبرية
Oxidizing agent	عامل الأكسدة
standard	- قياسي
Drying agent	عامل التجفيف
Precipitating agent	عامل ترسيب
Complexing agent	عامل تكون المعقد (عامل تعقد)
Chelating agent	عامل تكون الكلاية
Time factor	عامل الزمن
Eluting agent	عامل فصل
Cost factor in analysis	عامل الكثافة في التحليل
Reducing agent	عامل مختزل
Standard	- قياسي
Hydration number	عدد الإحاطة
Lens	عدسة
Dipole moment	عزم ثنائي القطبية
Water hardness	عس الماء
Current-Voltage relationship	علاقة التيار - الفولتية
Potential—Current relationship	علاقة الجهد التيار
Environmental science	علم البيئة
Mathematical operations	عمليات رياضية
Laboratory operations	عمليات مخبرية
Electrode process	عملية قطبية
Irreversible electrode process	عملية قطبية غير قابلة للانعكاس
Digestion process	عملية الهضم
Weighing	عملية الوزن
Thermopile	عمود حراري
Capillary column	عمود شعري
Gas chromatographic column	عمود كروماتوجرافيا الغاز
Rare earth elements	عناصر أرضية نادرة
Titer	عيار
Normality	عيارية
calculations	- حسابات

- غ -

Flame gas	غازات الملهب
Carrier gas	غاز ناقل
Developing chamber	غرفة التطهير
Gas-permeable membrane	غشاء منفذ للغازات

- ف -

Potassium acid phthalate (KHP) determination	فتالات البوتاسيوم الحامضية، تعيين
Faraday	فاراداي
Hyperchromic change	قَرط لوني (زيادة شدة اللون)
Phosphorescence	فسفرة
Separation	فصل
Amino acid separation	فصل الأحماض الأمينية
Alkaloid separation	فصل أشباه القلويات
Metal ion separation	فصل الأيونات الفلزية
Protein separation	فصل البروتينات
Peptides separation	فصل الببتيدات
Elution	فصل بالتصفية
Flotation	فصل بالتعويم
Sieving	فصل بالتخليط
Vitamin separation	فصل الفيتامينات
Electro separation	فصل كهربائي
Silver in electrochemical cell	فضة ، في الخلية الكهروكيميائية
Silver reductor	فضة كمختزل
Activity	فعالية
Surface interactions	فعل متبادل سطحي
Metal reductors	فلزات مختزلة
Fluorescence	فلورة
X-ray fluorescence	فلورة الاشعة السينية
Fluoride determination	فلوريد ، تعيين
Fluorescein	فلوريسين

Industrial effluents	فوائض صناعية عادمة
Phosphate determination	فوسفات ، تعيين
Phosphorus determination	فسفور ، تعيين
Hydrogen peroxide determination	فوق أكسيد الهيدروجين ، تعيين
Supersaturation	فوق التشبع
Voltmeter	فولتميتر
1,10-Phenanthroline (derivatives)	١ ، ١٠ فينانثرولين (ومشتقاته)
Phenol determination	فينول ، تعيين
Phenolphthalein	فيتونفثالين
Phenylketonurea	فيتيل كيتون يوريا
Phenylpyruvate in urine	فيتيل بايروفات في البول
Ferroin	فيروين

- في -

Flammability	قابلية الاشتعال
Weak base, pH	قاعدة ضعيفة ، pH
Strong base, pH	قاعدة قوية ، pH
Ligand basicity	قاعدية المتصلة
Ohm's Law	قانون أوم
Bouger's Laws	قانون بوجر
Beer's Law,	قانون بير
— deviations	- انحرافات
Distribution Law	قانون التوزيع
Farady's Laws	قانونا فاراداي
Tin, in electrochemical cell	قصدير ، في الخلية الكهروكيميائية
Tin(II) titrant	قصدير (II) كمعير
Electrode, See also specific types	قطب ، انظر أيضاً الأنواع الاختصاصية
Nitrogen oxide electrode	قطب أكسيد النيتروجين
Ammonia electrode	قطب الأمونيا
Platinum electrode	قطب البلاتين
Enzyme sensitive electrode	قطب حساس للإنزيمات
Gas sensitive electrode	قطب حساس للغازات

Rotating electrode	قطب دوار
Gold electrode	قطب الذهب
Lead electrode	قطب الرصاص
Mercury electrode	قطب الزئبق
Mercury-Mercurous sulfate electrode	قطب زئبق - كبريتات زئبقوز
Mercury—mercurous chloride electrode	قطب زئبق - كلوريد زئبقوز
Dropping mercury electrode	قطب الزئبق القطري
Glass electrode	قطب الزجاج
Working electrode	قطب عامل
Glass membrane electrode . see glass electrode	قطب غشاء الزجاج ، انظر قطب الزجاج
Solid state electrode	قطب غشاء الحالة الصلبة
Liquid-liquid electrode	قطب غشاء السائل في السائل
Precipitate electrode	قطب غشاء المادة المترسبة
Silicon rubber electrode	قطب غشاء المطاط السيليكوني
Nonequilibrium electrode	قطب غير متوازن
Metal electrode	قطب فلزي
Silver-Silver sulfide electrode	قطب فضة - كبريتيد الفضة
Silver-Silver chloride electrode	قطب فضة - كلوريد الفضة
Fluoride electrode	قطب الفلوريد
Lanthanum electrode	قطب فلوريد اللانثانيوم
Cadmium electrode	قطب الكاديوم
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Saturated calomel electrode (SCE)	قطب الكالوميل المشبع
Indicator electrode	قطب كشف
Clark electrode	قطب كلارك
Chloride electrode	قطب كلوريد
Quinhydrone electrode	قطب كوينيدرون
Non-half cell ion-selective electrode	قطب لا نصف خلوي انتقائي ثنائي
Micro electrode	قطب ميكروني (دقيق)
Equilibrium electrode	قطب متوازن
Magnesium electrode	قطب مغنيسيوم

Reference electrode	قطب مقارنة
Copper electrode	قطب نحاس
Hydrogen electrode	قطب هيدروجين
Normal hydrogen electrode	قطب هيدروجين عياري
Polarity	قطبية
Ligand polarity	قطبية المتصلة
Column diameter	قطر عمود الكروماتوجرافيا
Electrostatic forces	قوى الكترولستاتيكية
London forces	قوى لندن
Charge transfer forces	قوى نقل الشحنة
Safety rules	قواعد الأمان
Polyfunctional bases	قواعد متعددة المجموعات الوظيفية
Acid strength	قوة الحمض
Electromotive force (EMF)	قوة دافعة كهربائية
Base Strength	قوة القاعدة
Volume measurement	قياس الحجم
Potential measurement	قياس الجهد
Photometry	قياسات ضوئية (مضوئية)
Planimetry	قياس المساحات غير المنتظمة
Analytical measurement	قياسات تحليلية
Px value	قيم pX
R _f	قيمة R _f
Distribution Value	قيمة التوزيع

- ك -

Cadmium determination	كادميوم ، تعيين
Cadmium, in electrochemical cell	كادميوم ، في الخلية الكهروكيميائية
Carbowax	كاربواكس
Carboxyl determination	كاربوكسيل ، تعيين
Calcium	كالمسيوم
Quenching	كبت
Sulfur determination	كبريت ، تعيين

Sulfate determination	كبريتات ، تعيين
Mass,	كتلة
— units	— وحدات
Carbon determination	كربون ، تعيين
Carbonate determination	كربونات ، تعيين
Carbonyl determination	كربونيل تعيين ،
Chromium, in electrochemical cell	كروم ، في الخلية الكهروكيميائية
Chromium (II) titrant	كروم كميماير
Chromatography	كروماتوجرافيا
— classification	— تصنيف
Exclusion chromatography	كروماتوجرافيا الاستبعاد
Adsorption (column) chromatography	كروماتوجرافيا الامتزاز (العمود)
Ion-exchange chromatography	كروماتوجرافيا التبادل الأيوني
Partition column chromatography	كروماتوجرافيا التجزئة بالعمود
Liquid chromatography	كروماتوجرافيا السائل
High pressure liquid chromatography (HPLC)	كروماتوجرافيا السائل بالضغط العالي
Thin-layer chromatography (TLC).	كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة
— visualization	— اظهار بصري
— sample application	— تطبيق العينة
— development	— تطوير
— coating	— تغليف
— developing chamber	— غرفة التطوير
— pretreatment	— معالجة تحضيرية
Reversed phase chromatography	كروماتوجرافيا التطوير المعكس
Column chromatography	كروماتوجرافيا العمود
Liquid column chromatography	كروماتوجرافيا العمود السائل
Gas chromatography	كروماتوجرافيا الغاز
Gas-Liquid chromatography (GLC)	كروماتوجرافيا الغاز - السائل
Gas Solid chromatography (GSC)	كروماتوجرافيا الغاز - الصلب
Paper chromatography	كروماتوجرافيا الورق
Chromatogram	كروماتوجرام
Gas chromatogram	كروماتوجرام غازي

Mole fraction	كسر مولي
Efficiency	كفاءة
Extraction efficiency	كفاءة الاستخلاص
Stationary phase efficiency	كفاءة الطور الثابت
Column efficiency	كفاءة عمود الكروماتوجرافيا
Solvent efficiency	كفاءة المذيب
Chelate	كلاية
Chlorophyll	كلوروفيل
Chloride, determination	كلوريد ، تعيين
Stannous chloride	كلوريد القصديروز
Total salt determination	كمية الأملاح الكلية ، تعيين
Organic precipitating reagents	كواشف ترسيب عضوية
Inorganic precipitating reagents	كواشف ترسيب غير عضوية
Spray reagents	كواشف رش
Spectrochemical reagents	كواشف كيميائية طيفية
Cholesterol	كوليستيرول
Ketone determination	كيتونات ، تعيين
Analytical chemistry, definition	كيمياء تحليلية ، تعريف
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Quinine determination	كينين ، تعيين

- ل -

Photographic plate	لوح تصوير
Luciferase	لوميفريز
Luciferin	لوميفرين
Logarithms,	لوغاريتمات
— table, four-place	— جدول ، أربع منزل

- م -

Water, effect on titration	ماء ، تأثيره على المعايرة
Aqua regia	ماء ملكي

Adsorbent	ماز (مخزن)
Amphoteric substance	مادة أمفوتيرية
Cell material	مادة الخلية المستخدمة في الطرق الطيفية
Internal standard	مادة قياسية داخلية (مقياس داخلي)
Pipet	ماصة
Micro pipet	ماصة ميكروثية (دقيقة)
Le Chatelier's principle	مبدأ ليشاتيليه
Anion exchanger	مبدل أنيوني
Acidic exchanger	مبدل أنيوني حامضي
Liquid ion exchanger	مبدل أنيوني سائل
Basic exchanger	مبدل قاعدي
Cation exchanger	مبدل كاتيوني
Polymers	مبلمرات
Inorganic Ligand	متصلات غير عضوية
Ligand	متصلة
Multidentate ligand	متصلة متعددة التسنن
Grating	محرز
Syringe	محقن
Analyst	محلل كيميائي
Mother liquor	محلول أم
Standard solution	محلول قياسي
- preparation	- تحضير
- pH	- رقم الهيدروجين
Standard physiological	- فسيولوجي
Desiccator	مجفف قياسي
Hydrochloric- hydrofluoric acids	مخلوط حامضي الهيدروكلوريك والهيدروكلوريك
Alcohol mixture determination	مخلوط من الكحولات ، تعيين
Absorbance range	مدى الامتصاص
Concentration range	مدى التركيز
Solute	مذاب
Burner nebulizer	مبذرة النور
Solvent	مذيب

— effect on solubility	— التأثير على الذائبية
— mixed	— مخاليط
— for acid-base titration	— لمعايرات الحامض - القاعدة
Amphiprotic solvent	مذيب أمفيبروتوني
Aprotic solvent	مذيب لا بروتوني
Nonaqueous solvent	مذيب لا مائي
— equilibrium	— الاتزان في
Protophilic solvent	مذيب مستقبل بروتونات
Protogenic solvent	مذيب مُؤَلِّد البروتونات
Literature	مراجع علمية
Emission spectrograph	مُرسِّم طيف الانبعاث
Filter	مُرْسِّح ضوئي
Coordination compound,	مركب تناسقي
— solubility,	— ذائبية
— colored	— مُتَوْن
Organic compounds	مركبات عضوية
— electronic spectra	— الأطياف الالكترونية
— polarography	— بولاروغرافيا
— separation	— فصل
Inorganic compounds	مركبات غير عضوية
— extraction	— استخلاص
— electronic spectra	— الأطياف الالكترونية
— half-wave potential	— جهد نصف الموجة
— separation	— فصل
Titratable compounds	مركبات قابلة للمعايرة
Polyfunctional compounds	مركبات متعددة المجموعات الوظيفية
Peak area	مساحة القمة
Porosity	مَسَامِيَّة
Confidence level	مستوى الثقة
Electronic energy level	مستوى الطاقة الالكترونية
Emulsion	مُسْتَحْلَب
Mercury reservoir	مستودع الزئبق

Second derivative	مشتقة ثانية
Alcoholic beverages, chromatogram	مشروبات كحولية ، كروماتوجرام
Xenon Lamp	مصباح زينون
Fuel source	مصدر (مستودع) الوقود
Antibiotics	مضادات حيوية
Photomultiplier	مضاعف ضوئي
Ilkovic equation	معادلة إيلكوفيل
Quadratic formula	معادلة الدرجة الثانية
Nernst equation	معادلة نيرنست
Henderson-Hasselbalch equation	معادلة هندرسون - هاسيلبالغ
Hyrovsky-Ilkovic equation	معادلة هيروفسكي إيلكوفيك
Crystal doping	معالجة البلورة
Reflectance	معامل الانعكاس
Refractive index	معامل الانكسار
Partition coefficient	معامل التجزئة
Distributing Coefficient	معامل التوزيع
Batch distribution coefficient	معامل توزيع الفشة
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Gravimetric factor	معامل وزني
Conversion factors	معاملات التحويل
Data handling	معاملة النتائج (تبيانات)
Titrant	معاير
Standard reducing titrant	معاير اختزال قياسي
Standard oxidizing titrant	معايرة أكسدة قياسي
Acidic titrant	معاير حامضي
Basic titrant	معاير قاعدي
Halogen titrant	معاير هالوجيني
Titration	معايرة
EDTA titration	معايرة EDTA
Amperometric titration	معايرة أمبيرومترية
Pseudohalide titration	معايرة أمشياء الهاليدات
Redox titration	معايرة التأكسد والاختزال

Precipitation titration	معايرة الترسيب
— calculations	— الحسابات
Differential titration	معايرة تفاضلية
Chelometric titration	معايرة تكوّن الكلابات
Complexometric titration	معايرة تكوّن المعقدات
Acid-base titration	معايرة أحماض - القاعدة
— Solvents for	— مذيبات
Indirect acid—base titration	معايرة أحماض - القاعدة غير المباشرة
Nonaqueous acid - base titration	معايرة الأحماض - القاعدة اللامائية
— calculations	— الحسابات
Weak acid - weak base titration	معايرة الحامض الضعيف - القاعدة الضعيفة
Weak acid - strong base titration	معايرة الحامض الضعيف - القاعدة القوية
Strong acid - strong base titration	معايرة الحامض القوي - القاعدة القوية
Zinc titration	معايرة الزنك
pH titration	معايرة رقم الهيدروجين
Photometric titration	معايرة ضوئية
Back titration	معايرة عكسية
Indirect titration	معايرة غير مباشرة
Silver titration	معايرة الفضة
Metal-EDTA titration	معايرة فلز مع EDTA
Weak base-strong acid titration	معايرة القاعدة الضعيفة - الحامض القوي
Strong base—strong acid titration	معايرة القاعدة القوية - الحامض القوي
Karl Fischer titration	معايرة كارل - فيشر
Calcium titration	معايرة الكالسيوم
Coulometric titration	معايرة كولومترية
Direct titration	معايرة مباشرة
Salt titration	معايرة الملح
Magnesium titration	معايرة المغنيسيوم
Halide titration	معايرة الهاليدات
Standard deviation	معامل الانحراف
Flow rate	معدل التدفق
Carrier gas flow rate	معدل تدفق الغاز الناقل

Ammonia Complex	معقد الأمونيا
Iron complex	معقد الحديد
Zinc complex	معقد الخارصين
Cyanide complex	معقد السيانيد
Inert complex	معقد غير فعال
Labile complex	معقد غير مستقر
Metal-ammonia complex	معقد فلز - أمونيا
Metal complex	معقد فلزي
— log formation constants	- لوغاريتمات ثوابت الاستقرار
Calcium complex	معقد الكالسيوم
Copper complex	معقد النحاس
Nickel complex	معقد النيكل
Magnesium	مغنيسيوم
Monochromator	مُفرِّد اللون
Standard comparison	مقارنة بمادة قياسية
Thermistor	مقاوم حراري
Chemical resistance	مقاومة كيميائية
Standards	مقاييس
Primary standards	مقاييس أولية
— acidic	- حامضية
— basic	- قاعدية
Environmental standards	مقاييس بيئية
Clinical standards	مقاييس طبية
Chemical standards	مقاييس كيميائية
Voltage divider	مُقسِّم الفولتية
pH scale	مقياس الرقم الهيدروجيني
Atomic absorption spectrophotometer	مقياس الامتصاص الذري الطيفي الضوئي (مطياف الامتصاص الذري)
Potentiometer	مقياس الجهد
pH meter	مقياس رقم الهيدروجين
Spectrometer	مقياس الطيف (مطياف)

Emission spectrometer	مقياس طيف الانبعاث (مطياف الانبعاث)
Flame photometer	مقياس طيف خبي (مضوء اللهب)
Fluorometer	مقياس الفلورة (مطياف الفلورة)
Densitometer	مقياس الكثافة الضوئية
Cotlove chloridometer	مقياس كوتلوف للكلوريد
Coulometer	مقياس الكولومات (كولومتر)
National Bureau of Standards (NBS)	مكتب المقاييس الوطني الأمريكي
Electron Capture detector	مكشاف النقاط الإلكترونية
Absorption detector	مكشاف الامتصاص
Photoionization detector	مكشاف التأين الضوئي
Flame ionization detector	مكشاف تأين اللهب
Thermal conductivity detector	مكشاف توصيل حراري
Galay detector	مكشاف جولي
Bulk property detector	مكشاف لخواص الجملة
Solute property detector	مكشاف يعتمد على خواص المذاب
Flame photometric detector	مكشاف الضوء اللهب
Light detector	مكشاف ضوئي
Gas chromatographic detector	مكشاف كروماتوجرافيا الغاز
Plate detector	مكشاف اللوح
Refractive index detector	مكشاف يعتمد على معامل الانكسار
Hall electrolytic defector	مكشاف هون الألكتروني
Salt	ملح
— determination	.. تعيين
— Solubility	.. ذائبية
Acidic salt	ملح حامضي
Basic salt	ملح قاعدي
Blood components	مكونات الدم
Air contaminants	مكونات في الهواء
Zinc amalgam	مخلغم الزنك
Light sources	مصادر ضوئية
Radiation source	مصدر اشعاع

Polarogram	منحنى الاستقطاب
Calibration curve	منحنى التعبير
Distribution diagram	منحنى التوزيع
Thermogram	منحنى حراري (ثيرموجرام)
Isotherm	منحنى متساوي درجة الحرارة
Precipitation titration curve	منحنى معايرة الترسيب
Titanium titration curves	منحنى معايرة التيتانيوم
Acid —base titration curves	منحنى معايرة الحامض - القاعدة
EDTA titration curve	منحنيات معايرات EDTA
Redox titration curve	منحنيات معايرات الأكسد والاختزال
Titration curves	منحنيات المعايرة
Manganese determination	متجنيز ، تعيين
Manganese, in electrochemical cell	متجنيز ، في الخلية الكهروكيميائية
Molecular sieve	منخل جزيئي
Prism	منشور
Tris buffer	منظم ترس
Oxygen cathode	مهبط الأكسجين
Hollow cathode	مهبط مجوف
Standard reference materials (SRMs)	مواد مراجع قياسية
Radiowave	موجات الراديو
Polarographic Wave	موجة بولاروغرافية
Microwave	موجة ميكرونية (دقيقة)
Conductivity	موصلية كهربائية
Molality	مولالية
Dialysis	مُيز غشائي (دُبْلَزَة)
Balance	ميزان
Analytical balance	ميزان تحليلي
Thermobalance	ميزان حراري
Micrometer	ميكرومتر
Menadion determination	ميناديون ، تعيين

Naphthyl azoxine	نافثيل آروكسين
Copper determination	نحاس ، تعيين
Copper in electrochemical cell	نحاس ، في الخلية الكهروكيميائية
Distribution ratio	نسبة التوزيع
Buffer ratio	نسبة المحلول المنظم
Percent solute	نسبة المذاب المثوية
Percent composition	نسبة المكونات المثوية
Safety glasses	نظارات واقية
Aromatic system	نظام أروماتي
Pregl combustion system	نظام برجل للاحتراق
Ion-association system	نظام التجمعات الأيونية
Injection system	نظام الحقن
Mobile phase-pump system	نظام مضخة الطور المتحرك
Detector readout system	نظام المكشاف والمقراءة
International system of units (SI units)	نظام الوحدات العالمي
Acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة
Arrhenius acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لأرهنينوس
Bronsted -Lowry acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لبرونستد ولوري
Franklin acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لفرانكلين
Lewis acid-base theory	نظرية الحامض القاعدة للويس
Purity	نقاوة
Electrolyte purity	نقاوة الإلكتروليت
Hypochromic change	نقص لوني
Equivalence point (stoichiometric point)	نقطة التكافؤ
Titration midpoint	نقطة منتصف المعايرة
End—point	نقطة النهاية
Mass transport	نقل الكتلة
Crystal growth	نمو البلورة
Polarographic maxima	نهايات عظمى بولاروغرافية
Nitrogen determination	نيتروجين ، تعيين

Nickel determination	نيكل ، تعيين
Nicotinamide-adenine dinucleotide (NAD)	نيكوتيناميد - أدنين ثنائي نوكليوثايد
Ninhydrin	نينهايدرين

- ه -

Migration	هجرة
Acid digestion	هضم بالأحماض
Hydrogen determination	هيدروجين ، تعيين
Polycyclic aromatic hydrocarbons	هيدروكربونات أروماتية متعددة الحلقات
8- Hydroxyquinoline	هيدروكسي كوينولين
Hydroxyl determination	هيدروكسيل ، تعيين
Hydroxylamine hydrochloride	هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين

- و -

Units	وحدات
Metric units	وحدات مترية
Filter paper	ورق ترشيح
Cellulose paper	ورق سليولوز
Specific gravity	وزن نوعي
Weight	وزنة
Mean	وسط
Median	وسيط
Sample application	وضع العينة
Sample container	وعاء العينة
Environmental Protection Agency (EPA)	وكالة حماية البيئة الامريكية
Luminescence	وميض
Chemiluminescence	وميض كيميائي

- ي -

Iodate	يودات
Potassium iodate	يودات البوتاسيوم
Iodine titrant	يود كمادة معايرة
Iodide	يوديد

- ٧٩٠ -